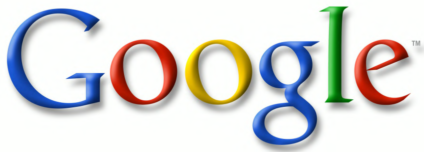
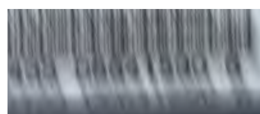
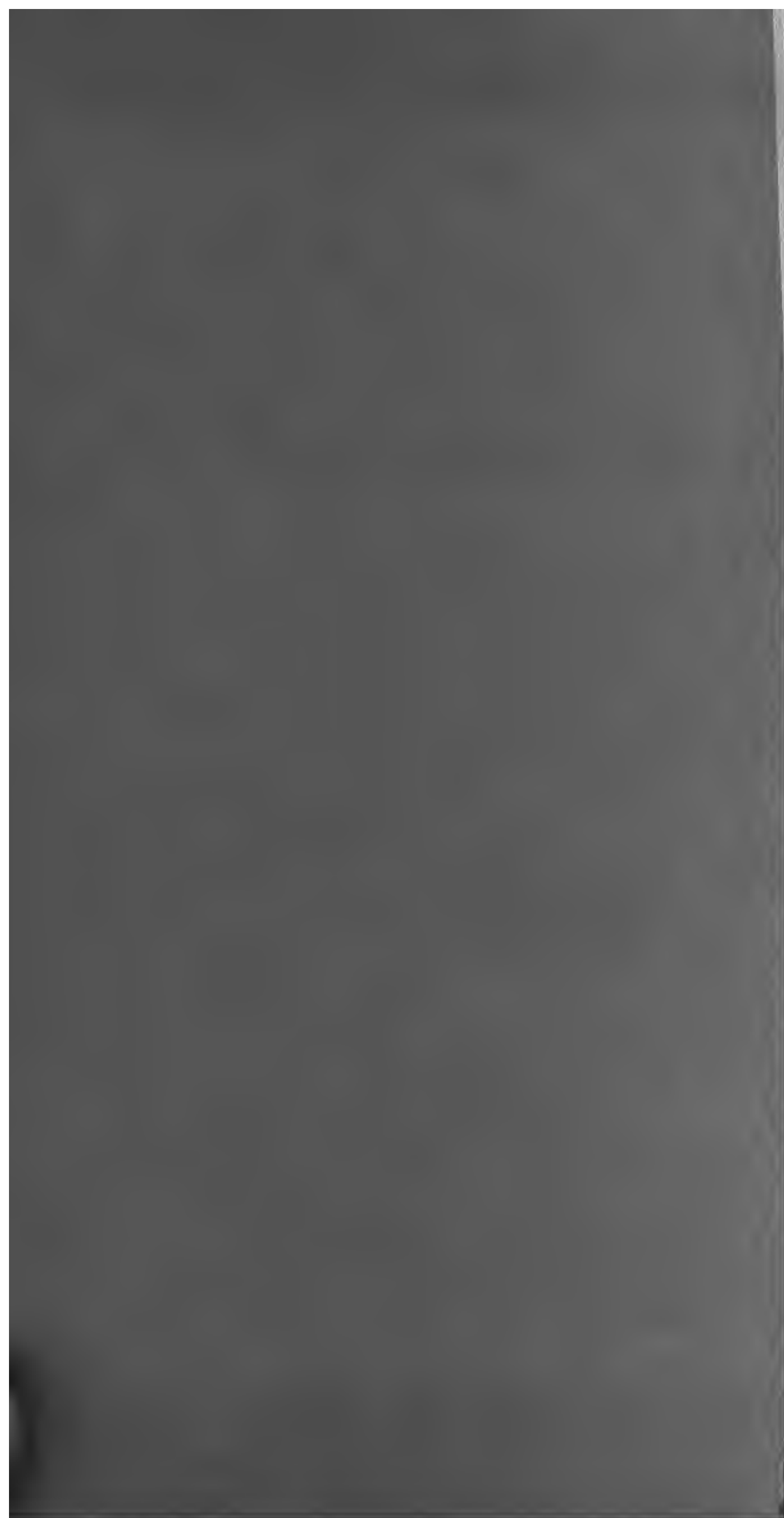










KRISTALLISIEREN UND SCHMELZEN

EIN BEITRAG ZUR LEHRE DER ÄNDERUNGEN DES AGGREGATZUSTANDES

VON

GUSTAV TAMMANN
O. Ö. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

MIT 88 ABBILDUNGEN



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1903

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Vor sieben Jahren kam der Verfasser zu einer Hypothese betreffs des Verlaufes der Schmelzkurven, welche sich von den früheren Ansichten, die eine Analogie der Schmelzkurven mit den Dampfspannungskurven voraussetzten, wesentlich unterscheidet. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Schmelzkurven in ihrer vollständigen Entwicklung geschlossene Kurven sind. Diese Hypothese bot die Anregung zu einer Reihe von Experimentaluntersuchungen, durch welche dieselbe gestützt wurde.

Der Kernpunkt der Hypothese läßt sich dahin formulieren, daß auf den Schmelzkurven kritische Punkte, in denen der Kristall identisch mit seiner Schmelze wird, nicht vorkommen können. Die direkte Erfahrung hat diesen Satz, eine Folgerung aus unseren Kenntnissen über das Verhalten des Stoffes in isotropen und anisotropen Zuständen, bestätigt.

Es konnte gezeigt werden, daß auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes die Volumenänderung beim Schmelzen durch den Nullwert geht, während die Schmelzwärme erhebliche positive Werte beibehält, und daß bei der Umwandlung zweier

Firma Schäffer & Budenberg, Magdeburg-Buckau. Einen Teil der Mittel zu ihrer Erwerbung stellte Herr G. Wege in Petersburg zur Verfügung.

Eine Reihe von Mitarbeitern, deren Resultate zum Teil mit berücksichtigt wurden, haben im Laboratorium der Universität Dorpat-Jurjew an der Arbeit mitgewirkt.

Beim Lesen der Korrekturen unterstützte mich Herr Dr. R. Ruer.

Göttingen, im März 1903.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die Lehre von der Flüssigkeitsverdampfung und Gaskondensation ist durch die Untersuchungen einer Reihe von Forschern zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden. Den experimentellen Untersuchungen von V. Regnault folgte die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie. Die Untersuchungen von Th. Andrews über die Volumenänderungen beim Verdampfen der Kohlensäure bis zum kritischen Punkt auf der Dampfspannungskurve wurden der Ausgangspunkt der Betrachtungen von J. D. van der Waals. Die Resultate der denkwürdigen Arbeit: „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" haben ihrerseits eine große Zahl von experimentellen Arbeiten veranlaßt.

Die Bestimmung der Volumenänderungen bei der Verdampfung haben gezeigt, daß mit steigender Temperatur und Druck die Volumenänderungen bei der Verdampfung in Zustandspunkten der Dampfspannungskurve durchweg abnehmen und im Endpunkt der Dampfspannungskurve, dem kritischen Punkt, verschwinden. Die Bestimmungen der Verdampfungswärme in Zustandspunkten der Dampfspannungskurve zeigten, daß die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur abnimmt und ebenfalls im Endpunkte der Dampfspannungskurve verschwindet. Ein solcher Punkt, belegen auf einer Gleichgewichtskurve, in dem die Volumendifferenz der beiden Phasen und ihre Energiedifferenz verschwinden, wird ein kritischer Punkt genannt. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes spaltet sich der Stoff bei noch so großen Druckänderungen nicht in zwei isotrope Phasen, bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes erfolgt diese Spaltung, wenn man bei der Druckänderung die Dampfspannungskurve durchschneidet.

Der Unterschied zwischen den Änderungen der Volumen- u Energiedifferenzen auf den Dampfspannungskurven und den Schme respektive Umwandlungskurven wird durch die beiden folgend Diagramme veranschaulicht.

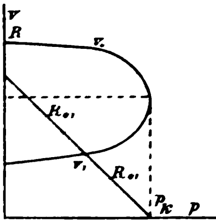


Fig. 1.

Stellt man die Volum- und Energieän rungen eines Stoffes auf der Dampfspannun kurve in Abhängigkeit vom Gleichgewich druck in demselben Diagramm dar, Fig. 1, müssen wie bei allen Gleichgewichten is troper Phasen die Volumina und Energien ein und demselben Zustandspunkt der Gleic gewichtskurve einander gleich werden. Gi der obere Ast der parabolischen Kurve d Abhängigkeit der Volumina des Dampfes und der untere Ast die Abhängigkeit der Volumina der Flüssi keit v_1 vom Druck, so wird auf der Dampfspannungskurve bei kritischen Druck $p_k \cdot v_0 - v_1 = \Delta v = 0$; bei diesem Druck wi notwendigerweise die Verdampfungswärme $R_{01} = 0$, weil, wenn d Volumina zweier isotroper Phasen einander gleich werden, weg gleicher Molekularanordnung auch die Differenz der Energien d Dampfes und der Flüssigkeit den Nullwert annimmt. Die Kur welche die Abhängigkeit von R_{01} vom Druck gibt, muß al notwendigerweise durch den Fußpunkt der Ordinate p_k, für c $v_0 = v_1$ wird, gehen.

Ist der Stoff in einer der beiden Phasen kristallisiert, so wi die Annahme des Nullwertes von R_p und Δv in demselben Zustand punkt der Gleichgewichtskurve nicht n nicht einzutreten brauchen, sondern au nicht eintreten dürfen. Wir verfolgen d Volumina eines Kristalls und seiner Schmelz sowie die Schmelzwärmen bei konstante Druck, R_{12}, auf einem Stück der Schmel kurve, um späterhin auf die hier sich a knüpfenden Fragen eingehend zurückz kommen.

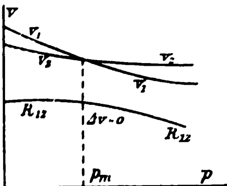


Fig. 2.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Kristallvolume auf der Schmelzkurve gibt, ist mit v_2, die der Schmelze mit v_1 b zeichnet. Nach den bisherigen Erfahrungen zu urteilen, ände sich die Schmelzwärme R_{12} bis zum Drucke des maximale

Schmelzpunktes p_m nur wenig mit dem Druck, infolgedessen verläuft der Teil der R-Kurve bis zum Punkte, bei dem $\Delta v = 0$ wird, fast horizontal, späterhin beginnt die R-Kurve zu fallen und geht bei einem höheren Druck durch den Nullwert, bei diesem Druck wird aber $\Delta v = v_1 - v_2$ endliche negative Werte besitzen.

Diese beiden Diagramme bringen den prinzipiellen Unterschied für die Änderung von Δv und R auf den Gleichgewichtskurven zweier isotroper Phasen einerseits und einer isotropen und einer anisotropen oder zweier anisotroper Phasen andererseits zur Anschauung.

Das Zustandsdiagramm.

Will man das Verhalten eines Stoffes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken in seiner Gesamtheit leicht übersehen, so trägt man in die Tp-Ebene (Fig. 3) die Koordinaten der Gleichgewichtskurven: der Dampfspannungskurve der Flüssigkeit ab, der Schmelzkurve ad, der Umwandlungskurven $e_, f_,$ und $e_{,,} f_{,,}$ sowie die Dampfspannungskurven der verschiedenen Kristallarten I, II, III u. s. w. $ae_,$ und $e_, e_{,,}$ ein. Ein solches Diagramm (Fig. 3) nennt man das Zustandsdiagramm des Stoffes.

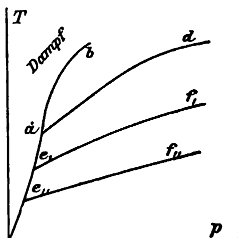


Fig. 3.

Die Gleichgewichtskurven teilen die Tp-Ebene in Zustandsfelder. Entspricht die Temperatur und der Druck, unter dem sich der Stoff befindet, einem Punkte innerhalb eines solchen Zustandsfeldes, so ist der Stoff ausschließlich im Zustandsfelde, das diesem Aggregatszustande entspricht, für längere Zeit existenzfähig. Fällt der Zustandspunkt auf eine der Gleichgewichtskurven, so verteilt sich der Stoff in zwei Aggregatszustände nach Maßgabe des dem Stoffe gebotenen Raumes, und fällt der Zustandspunkt in einen Schnittpunkt zweier Gleichgewichtskurven, einen Tripelpunkt, so ist bei der entsprechenden Temperatur und Druck der Stoff in drei Aggregatszuständen (Phasen) verteilt.

Die Ausarbeitung solcher Zustandsdiagramme steckt noch in den ersten Anfängen; bisher hat sich die Forschung hauptsächlich mit den Dampfspannungskurven der Flüssigkeiten, die sich vom

Tripelpunkte gasförmig, flüssig und kristallisiert bis zum kritischen Druck erstrecken, beschäftigt, weil das Druckintervall, über das sich diese Gleichgewichtskurven erstrecken, ein verhältnismäßig sehr kleines ist. Dasselbe beträgt selten etwas mehr als 100 kg pro 1 qcm. Dagegen stehen der Feststellung der Koordinaten der Schmelzkurven, sowie der der Umwandlungskurven polymorpher Kristallarten größere experimentelle Schwierigkeiten entgegen, die hauptsächlich in der Messung hoher Drucke zu suchen und die schließlich nicht mehr zu überwinden sind, wenn der Druck die Widerstandsfähigkeit von Stahlgefäßen, die von den Dimensionen der Gefäße abhängt, übertrifft. Man wird daher die Zustandsdiagramme nur bis zu Drucken von 4000 kg, wenn man Gefäße von größerer Kapazität benutzt, und bis zu Drucken von 10000 kg ausarbeiten können, wenn man sich enger Kanäle in dicken Stahlblöcken bedient. Das Zustandsfeld bei höheren Drucken muß, solange Stoffe von weit höherer Widerstandsfähigkeit als Stahl unbekannt sind, unerforscht bleiben.

Man hat in der Kondensation von Gasen zu Flüssigkeiten und in der „sogenannten Erstarrung“ von Flüssigkeiten zwei ganz analoge Vorgänge zu sehen geglaubt und infolgedessen die Theorie der Verdampfung auf die Erstarrung übertragen. (Poynting und Ostwald). Zwischen dem „festen“ Zustande und dem flüssigen hat man kontinuierliche Übergänge angenommen und die Schmelzkurven in Analogie mit den Dampfspannungskurven in kritischen Punkten enden lassen. Wie aus den Arbeiten dieser Autoren ersichtlich, haben dieselben unter der Bezeichnung „feste“ Stoffe fast ausschließlich Kristalle verstanden, auf deren Schmelzung sie die Theorie der Verdampfung anzuwenden suchten.

Das Wort „fest“ ist zur Bezeichnung eines Zustandes ganz ungeeignet, weil es einen doppelten Sinn hat. Unter diese Bezeichnung rubrizieren sowohl kristallisierte als auch amorphe Stoffe. Zwischen dem Kristall und dem amorphen Glase ein und desselben Stoffes ist aber ein so tiefgehender Unterschied, daß man denselben in keinem Teile der Wissenschaft vernachlässigen darf.

Es empfiehlt sich die Bezeichnung Kristallzustand, kristallisiert an Stelle der Bezeichnung „fest“ einzuführen und die Bezeichnungen amorph, glasig für den festen, isotropen Zustand beizubehalten. Dadurch wird die Systematik der Aggregatszustände eine andere.

Es gibt zwei Hauptzustände, von denen jeder mehrere Unterabteilungen hat.

Zustände:

isotroper	anisotroper
1. gasförmiger	Kristallzustand:
2. flüssiger	verschiedene polymorphe
3. amorpher	Kristallarten.

Diese Systematik der Aggregatszustände hat vor der alten Systematik: gasförmig, flüssig und fest große Vorzüge, weil sie den wesentlichen Unterschied zwischen isotropen und anisotropen Stoffen bezüglich der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung hervorhebt, weil bei dieser Einteilung das Unbestimmte der alten Bezeichnungsweise vermieden wird, und weil zwischen den Gleichgewichtskurven verschiedener isotroper Zustände und den Gleichgewichtskurven, die sich auf mindestens eine anisotrope Phase beziehen, ein wesentlicher Unterschied besteht.

Die Gleichgewichtskurven zweier isotroper Phasen (Dampf und Flüssigkeit) enden immer in einem kritischen Punkt. Umgeht man das Ende einer solchen Kurve durch entsprechende Änderung des Druckes und der Temperatur, so führt man den Stoff kontinuierlich aus einem isotropen Zustande in den anderen, ohne daß eine Spaltung des Stoffes in zwei Phasen eintritt, über. Ein solcher kontinuierlicher Übergang durch Umgehung der Gleichgewichtskurve ist nicht ausführbar, wenn mindestens eine der Phasen anisotrop ist, weil dann auf den Gleichgewichtskurven kritische Punkte nicht auftreten können, die Gleichgewichtskurven also auch kein Ende haben. Dementsprechend kann man kontinuierliche Übergänge der drei isotropen Zustände realisieren, während beim Übergange von einem der isotropen Zustände zu einem der anisotropen mindestens ein Teil der Eigenschaften sich diskontinuierlich ändern wird.

Man hat bisher in der Lehre von den Gleichgewichten die Bezeichnung „feste Phase“ beibehalten, trotzdem es auf der Hand liegt, daß es richtiger wäre, diesen zweideutigen Ausdruck durch den eindeutigen „kristallisierte Phase“ zu ersetzen. Solange aber Systeme, in die glasige Stoffe nicht eingehen, noch so wenig untersucht sind, macht sich die Unzulänglichkeit der Bezeichnung „feste Phase“ in der Gleichgewichtslehre wenig bemerkbar.

Die Diskontinuität der Eigenschaftsänderungen bei der Kristallisation einer Flüssigkeit und der Umwandlung polymorpher Kristallarten.

Eine richtig interpretierte Erfahrung lehrt, daß die Änderung des Volumens und des Energieinhalts bei der Schmelzung von Kristallen und der Umwandlung polymorpher Kristallarten diskontinuierlich bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck sich vollzieht, wenn der betreffende Stoff chemisch homogen ist und gegen das Auftreten von Verzögerungen des Eintritts der Umwandlungen (Unterkühlungen) geeignete Maßregeln getroffen sind.

Die Erfahrung lehrt aber ferner noch, daß bei der Kristallisation und der Umwandlung polymorpher Kristallarten auch alle anderen Eigenschaften eine diskontinuierliche Änderung erleiden und daß beim Übergang in den kristallisierten Zustand für alle Eigenschaften mit Ausnahme des Volumens und der Energie eine neue Abhängigkeit der Eigenschaften, die den isotropen Zuständen (gasförmig, flüssig, amorph) fehlt, nämlich die Abhängigkeit von der Richtung im Stoff, hinzukommt. Die Eigenschaften der isotropen Zustände hat man „skalare“, die der Kristalle „vektorielle“ genannt, weil zu ihrer Bestimmung außer der Angabe eines bestimmten Wertes noch die Angabe einer bestimmten Richtung gehört.[1])

Die Tatsache, daß die meisten Eigenschaften der Kristalle Vektoren, während alle Eigenschaften der isotropen Zustände Skalaren sind, bereitet der Annahme irgend eines kontinuierlichen Überganges aus einem der isotropen Zustände in den kristallisierten ganz besondere Schwierigkeiten. Trotzdem haben einige nach dem Vorgange von J. Poynting nicht gezögert, die thermodynamische Theorie der Verdampfung einfach auf die der Kristallisation zu übertragen, sie haben eben dort Analogien zu finden geglaubt, wo dieselben nicht existieren. Es ist interessant zu bemerken, daß Clausius, W. Thomson, Maxwell, Gibbs und van der Waals, trotzdem ihnen gewiß viele Analogien zwischen

---

[1]) W. Voigt, Kristallphysik. Die fundamentalen Eigenschaften der Kristalle. 1898.

der Verdampfung und Kristallisation bekannt waren, sich nie für den kontinuierlichen Übergang vom flüssigen in den kristallisierten Zustand ausgesprochen haben und daß sie die Frage nach dem Verlauf der Schmelzkurven und dem Auftreten eines kritischen Punktes auf der Schmelzkurve offengelassen haben, auch wenn der wünschenswerte Abschluß ihrer Zustandsdiagramme[1]) eine solche Äußerung nahe legte.

Vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie entspricht dem Unterschiede der Eigenschaften in dem isotropen und im kristallisierten Zustande eine verschiedene Anordnung der Moleküle. In den isotropen Zuständen bewegen sich die Moleküle in vollkommenster Unordnung durcheinander, in den Kristallen vollziehen sie Bewegungen um Punkte, die nach Raumgittern geordnet sind. Die Lehre von den Raumgittern hat solche Erfolge zu verzeichnen gehabt, daß man dieselbe eher weiter ausbauen, als sie mißachten oder durch Hypothesen[2]) zweifelhaften Wertes zu ersetzen suchen sollte. Aus ihr folgt die rationelle kristallographische Systematik, welche einer ungeheueren Menge von Tatsachen gerecht wird, und aus ihr ergibt sich das Gesetz der rationalen Indizes, welches in engster Beziehung zu den übrigen Grundgesetzen der Kristallographie steht. Diese Lehre wird auch der Tatsache der diskontinuierlichen Eigenschaftsänderung bei der Kristallisation oder Umwandlung polymorpher Kristallarten gerecht; sie läßt zwanglos die Existenz zahlreicher polymorpher Kristallarten desselben Stoffes zu und gibt eine erwünschte Grundlage für die Systematik der vektoriellen Kristalleigenschaften ab.

Die Lehre von den Raumgittern erkennt nur eine gewisse, begrenzte Anzahl von Gruppirungen der Molekeln an, alle anderen denkbaren schließt sie als mit gewissen Eigenschaften der Symmetrie nicht verträglich aus. Infolgedessen sind kontinuierliche Übergänge von einem Raumgitter in ein anderes und um so mehr in den Zustand der vollkommen ungeordneten Bewegung nicht möglich, weil die Stabilität aller dieser möglichen Zwischenzustände eine zu geringe ist. Solche Zustände doch für genügend stabil zu erklären, hieße mit allen reichen kristallographischen Erfahrungen brechen.

---

[1]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien S. 53, 1892; übersetzt von W. Ostwald.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Physik 2, S. 649, 1900.

Man könnte noch einwenden, daß es eine Reihe von Zuständen amorpher Stoffe gibt, in denen diese durch Wirkung von einseitigen Zug- oder Druckkräften gewisse Eigenschaften vektorieller Natur, wie z. B. die Fähigkeit der Doppelbrechung, annehmen können; ebenso kann in Kristallen unter der Wirkung von äußeren Kräften die ihnen eigentümliche Symmetrie gestört werden. Doch solche Zustände sind Zwangszustände, die zum Teil mit der Entfernung der wirkenden Kraft verschwinden, zum Teil nur bei Temperaturen weit unterhalb der des Gleichgewichts sich erhalten können und bei genügender Temperatursteigerung verschwinden. Mit den natürlichen Zuständen sind diese Zwangszustände nicht zu verwechseln.

Obwohl durch die Wirkung äußerer Kräfte einige Kristalleigenschaften in amorphen Stoffen imitiert werden können, so wird man doch nicht durch passende Anbringung äußerer Kräfte an einem Polyeder aus einem amorphen Stoff einen Kristall künstlich darstellen können, obwohl die inneren Kräfte einen solchen aus demselben Stoffe mit Leichtigkeit hervorbringen. Ein solcher künstlicher Kristall wird vor allem der Haupteigenschaft des Natürlichen: der Gleichheit der Vektoren in parallelen Richtungen, entbehren.

Die Unmöglichkeit eines kontinuierlichen Überganges aus dem isotropen in den anisotropen Zustand im Sinne von J. Thomson-van der Waals.

Das Diagramm (Fig. 4) gibt die Volumenisothermen eines Stoffes, als Gas, als Flüssigkeit, als amorphen festen Stoff und als Kristall. Man bemerkt zwei Diskontinuitäten der Volumenisotherme: beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und bei der Kristallisation. Die beiden senkrechten Teile der Isotherme beziehen sich: 1. auf Gemenge von Flüssigkeit und Dampf, und 2. auf Gemenge von Flüssigkeit und Kristallen.

Mit steigender Temperatur und steigendem Druck nimmt die Volumenänderung bei der Verdampfung auf der Gleichgewichts-

kurve ab, bis sie im kritischen Punkt ein Ende erreicht, oberhalb dieser Temperatur gibt es keine Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit, alle Eigenschaften müssen sich von dem größten Volumen bis zu den kleinsten, wie das Volumen selbst, kontinuierlich ändern, wenn man nicht bei der Erhöhung des Druckes bei hohen Drucken auf eine Schmelzkurve trifft. Hält man bei hyper-

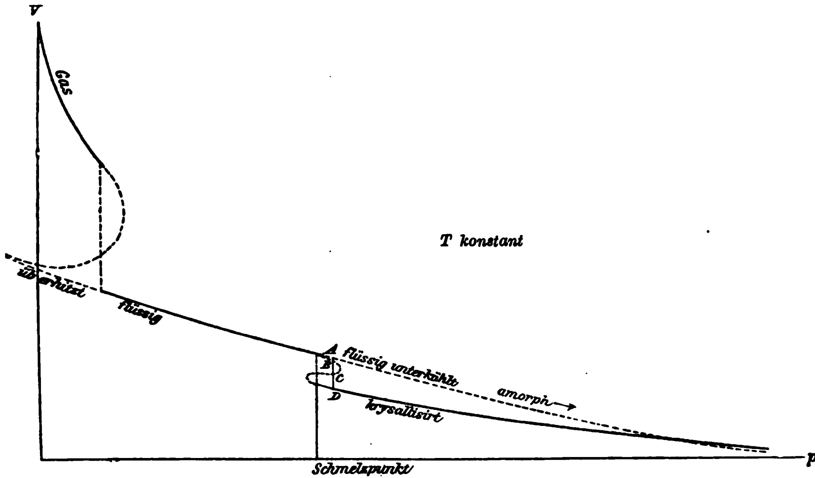


Fig. 4.

kritischen Temperaturen an der Zustandsbezeichnung „gasförmig“ für große Volumina und an der Bezeichnung „flüssig“ für kleine Volumina fest, so kann man einen kontinuierlichen Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand realisieren; allerdings verlieren die Benennungen „Gas“ und „Flüssigkeit“ hier ihr scharfes Bezeichnungsvermögen.

Sowohl die Flüssigkeit als auch der Dampf können bekanntlich auch außerhalb des Gebietes ihrer absolut stabilen Zustände realisiert werden, der Dampf kann bei etwas höheren Drucken als der Druck des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Dampf realisiert werden und die Flüssigkeit bei etwas niedrigeren Drucken, sogar bei negativen Drucken, was die Verlängerung der Isotherme nach links über die V-Achse hinaus andeutet. Die Druckgrenzen, bis zu denen der Gleichgewichtsdruck überschritten werden kann,

sind recht unbedeutend, eine Verdoppelung des Dampfdruckes verträgt bei Dampfdrucken über 1 kg pro qcm wohl kaum ein Dampf, und ungefähr ebenso groß ist der Zug, den man an einer luftfreien Flüssigkeitssäule, die sich im einseitiggeschlossenen Rohr befindet, anbringen kann, ohne daß ein Reißen der Flüssigkeitssäule unter Dampfbildung eintritt.

J. Thomson hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß man vielleicht auch unterhalb der kritischen Temperatur kontinuierliche Übergänge aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand reaisieren könnte und die kontinuierliche Volumenisotherme durch eine Kurve der Form, wie sie in Fig. 4 gezeichnet ist, angedeutet. Diese Idee von J. Thomson wurde durch die Zustandsgleichung von van der Waals in überraschender Weise erweitert. Die Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

hat bei Temperaturen unter dem kritischen Punkt entweder drei reelle Wurzeln oder eine reelle und zwei imaginäre bei Temperaturen über der kritischen Temperatur. Dementsprechend soll es unterhalb der kritischen Temperatur bei einem Druck drei Volumina, die der Stoff erfüllen kann, geben. Durch diese drei Punkte auf einer Druckordinate geht die hypothetische Isotherme, so daß die von ihr und der Druckordinate umgrenzten Flächenstücke einander gleich sind, weil beim isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null ist. Diese interessanten Folgerungen aus der Theorie von van der Waals greifen besonders bei Temperaturen, die tiefer unterhalb der kritischen liegen, weit über die Erfahrung hinaus. Man ist wohl darin einig, daß der ganze Teil der Isotherme, auf dem das Volumen mit steigendem Druck wächst, nicht realisierbar ist und nie realisiert werden wird. Die mit sinkender Temperatur schnell ins Ungeheuere wachsende Volumendifferenz zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande ist für uns nicht auf einem kontinuierlichen Wege überschreitbar, und das, was die Theorie hier gibt, ist ein Stück Metaphysik, welches nicht verfehlt hat einen lebhaften Eindruck auf die Geister zu machen. Trotz jener interessanten Deduktionen ist die Kluft in dem Gebiet isotroper Zustände, zwischen Gas und Flüssigkeit, in der Tat unüberbrückbar.

Es fragt sich nun, ob auch beim Übergang vom isotropen in den Kristallzustand kontinuierliche Isothermen durch irgend eine Zustandsgleichung angedeutet werden. Die van der Waalssche Zustandsgleichung und die aus ihr abgeleiteten sagen sämtlich hierüber nichts aus, weil die Voraussetzungen, auf denen sie fußen, nur bei den isotropen Zuständen zutreffen können. Trotzdem hat W. Ostwald[1]) die Folgerungen aus der van der Waalsschen Gleichung auch auf diese Zustandsänderung zu übertragen gesucht. Die Frage, ob eine solche Übertragung berechtigt wäre, hat er nicht genauer untersucht. Die van der Waalssche Gleichung gibt drei reelle Wurzeln nur für einen Druck und nicht nochmals bei irgend einem höheren Druck wieder drei reelle Wurzeln, welches Recht hat man also auch für den Schmelzdruck, drei reelle Wurzeln auf Grund der Gleichung isotroper Zustände anzunehmen? Aber gesetzt, es existierten irgend solche Gründe, dann führen die Analogieschlüsse W. Ostwalds zu Folgerungen, die mit der Erfahrung im striktesten Widerspruche stehen.

1. J. Thomson durfte den geschwungenen Teil der Isotherme zeichnen, weil ein Dampf auch bei Drucken, die höher sind als der Gleichgewichtsdruck, bestehen und weil eine Flüssigkeit bei Drucken, die niedrigerer sind als der Gleichgewichtsdruck, existieren kann. Nun können wohl Flüssigkeiten bei Drucken, die viel höher sind als die Schmelzdrucke, realisiert werden, aber Kristalle nie, wie die Erfahrung lehrt, bei Drucken, die niedriger sind als der Schmelzdruck, sie schmelzen immer, sowie der Druck unter den Schmelzdruck sinkt, und zwar mit eine Geschwindigkeit, die von der Menge der ihnen zufließenden Wärme abhängt. Demnach fehlt die Analogie, um hier so zu verfahren, wie es J. Thomson bei der Gas- und Flüssigkeitsisotherme tat.

2. Die Ostwaldsche Konstruktion einer geschwungenen Isotherme führt zur Existenz von je vier Volumina, nicht drei Volumina, bei Drucken oberhalb des Schmelzdruckes, wie aus den Punkten *A*, *B*, *C*, *D* Fig. 4 ersichtlich.

3. Die Anbringung des geschwungenen Isothermenstückes ist überhaupt nicht zulässig, weil alles darauf hindeutet, daß sich die

---

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, Teil 2, S. 389 u. 435, 1897.

Volumenisothermen für den isotropen Zustand bis über den Schnittpunkt mit der Volumenisotherme des kristallisierten Stoffes hinaus realisieren lassen.

Die Lage der Volumenisobaren, auf die jene Betrachtungen ausgedehnt werden können, übersieht man auf dem Diagramm

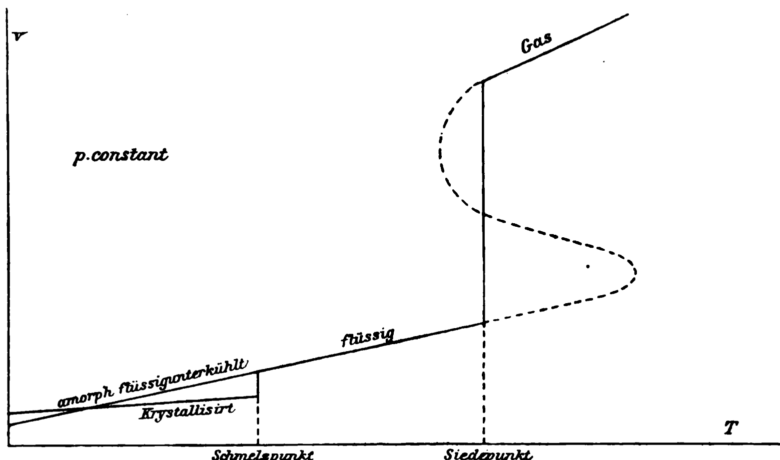


Fig. 5.

Fig. 5. Es ist wohl nicht nötig auch hier den Nachweis zu führen, daß auch die Lage der Volumenisobaren eine kontinuierliche Änderung des Volumens bei der Kristallisation im Sinne von J. Thomson-van der Waals nicht zuläßt. Bei einem Stoff, dem Strontiumborat, sind die Isobaren des kristallisierten und des amorphen weit über ihren Schnittpunkt hinaus realisiert worden.

Die Lage der Volumen- und Energieflächen in der Nähe einer Gleichgewichtskurve bei chemisch homogenen Stoffen und der Einfluß fremder Zusätze auf dieselbe.

In den Diagrammen Fig. 6 und Fig. 7 gelten die Isobaren 1, 2 und 3 und die Isothermen 1, 2, 3 für den Vorgang der Schmelzung eines kristallisierten Stoffes, der verschiedene Bei-

mengungen eines anderen Stoffes enthält. Die Kurven 1 beziehen sich auf den ideal reinen Stoff, die Kurven 2 und 3 auf denselben Stoff mit wachsender Menge von Beimengungen.

Die Isobaren und Isothermen der reinen Flüssigkeit fallen mit denen der Flüssigkeit, die Beimengungen enthalten, auf diesen Diagrammen zusammen, weil die Differenzen ihrer Ordinaten im Vergleich zur großen Volumenänderung beim Schmelzen verschwinden, dementsprechend würden die Ausdehnungskoeffizienten

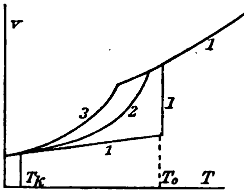


Fig. 6.

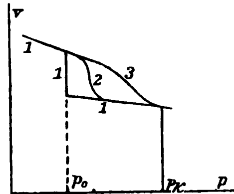


Fig. 7.

$d_p v' / dT$ und die Kompressibilitäten $d_T v' / dp$ der Flüssigkeiten durch kleine Zusätze nur wenig beeinflußt. Anders liegen aber die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei dem Kristallisierten, wenn wie gewöhnlich der Zusatz sich in den Kristallen nicht löst, dann würden sich bei der Kristallisation zuerst die Kristalle des im Überschuß vorhandenen Stoffes ausscheiden, wobei anfangs die Temperatur sehr langsam, entsprechend der wachsenden Konzentration sinkt, solange die Menge des Flüssigen erheblich ist; später, wenn die Menge des Flüssigen klein geworden ist (dieselbe wird zwischen den Kristallen nicht sichtbar sein), wird die Temperatur schneller sinken, bis der Kryopunkt k für die Lösung des Zusatzes erreicht ist. Bei Temperaturen unterhalb des Kryopunktes k wird sich der Ausdehnungskoeffizient $d_p v'' / dT$ bei geringen Beimengungen nur wenig vom wahren $d_p v'' / dT$ des reinen kristallisierten Stoffes unterscheiden und bei Drucken oberhalb des Kryopunktes k wird dasselbe für die Kompressibilität gelten. Im Schmelzgebiet (T_k, T_o) und (p_k, p_o) werden aber die Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten des kristallisierten Stoffes zu groß ausfallen, weil in sie die Volumenvergrößerung bei der Schmelzung eines Teiles der Kristalle und der Bildung der Lösung mit eingeht. Die Erfahrung lehrt: je geringer die Menge der

absichtlich zugefügten Zusätze ist, oder je reiner der Stoff durch wiederholtes Umkristallisieren geworden ist, desto steiler verlaufen die Isobaren und Isothermen während der Schmelzung. Schließlich wird die Schmelzung des absolut reinen Stoffes bei einer bestimmten Temperatur resp. einem bestimmten Druck vor sich gehen ohne eine auffallende Vergrößerung der Quotienten $d_p v'' / d T$ und $d_p v'' / dp$ des fälschlich für durchweg kristallisiert gehaltenen Stoffes. Einem solchen Stoff sind die Isobaren und Isothermen (1, 1,1) eigentümlich; diese geben die scharfe Diskontinuität der Volumenänderung beim Schmelzen wieder.

Ganz analoge Verhältnisse findet man auf der Energiefläche, welche die Wärmemengen zur Erwärmung der Masseneinheit des Stoffes unter konstantem Druck bei Leistung äußerer Arbeit gibt. Man braucht in den beiden vorigen Diagrammen nur das Volumen v durch die Wärmemenge Q_p zu ersetzen, dann wird dem Quotienten $d_p v / d T$ der Quotient $d_p Q / d T = c_p$, die spezifische Wärme bei konstantem Druck, und dem Quotienten $d_T v / dp$ der Quotient $d_T Q_p / dp$ entsprechen. Auch hier ist der Energiezuwachs beim Schmelzen für einen chemisch homogenen Stoff diskontinuierlich, und der Quotient c''_p, die spezifische Wärme des Kristalles, welcher der Bestimmung leicht zugänglich ist, nimmt für solche Stoffe nicht besonders schnell mit der Annäherung an die Schmelztemperatur zu. Ist aber der Stoff chemisch nicht homogen, so wird, wenn man das Kristallisierte zur Bestimmung der spezifischen Wärme bis in das Schmelzgebiet $T_o T_k$ hinein erwärmt, ein Teil schmelzen und dem Kalorimeter, dessen Temperatur unterhalb T_k liegt, diesen Teil der Schmelzwärme abgeben, wodurch die spezifische Wärme c''_p scheinbar sehr erheblich vergrößert werden kann, da häufig die Schmelzwärme hundertmal so groß ist als c''_p. Läßt man dieses außer acht, so findet man zu große spezifische Wärmen des Kristallisierten und zu kleine Schmelzwärmen. So hat L. Brunner[1]) für einige Stoffe die spezifische Wärme c''_p des Kristallisierten sogar größer gefunden als die der Schmelze; durch eine Untersuchung von A. Bogojawlensky hat sich dann erwiesen, daß diese Abweichungen in der Tat bei der weiteren Reinigung der Präparate schwinden.

---

[1]) L. Brunner, Berichte der Deutschen chem. Ges. zu Berlin **27**, S. 2102, 1894.

Indem man nicht genügend auf die chemische Homogenität der zu untersuchenden Stoffe geachtet hat, ist man betreffs der Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen in Irrtümer verfallen, die für die Auffassung des Vorganges des Schmelzens oder Kristallisierens von nicht günstigen Folgen gewesen sind.

Man hat geglaubt, auch hier von einer gewissen Kontinuität, die nach berühmten Mustern bei der Verdampfung eine gewisse Rolle spielt, sprechen zu dürfen, und in vielen Lehrbüchern sind die Volumenisobaren zweifellos nicht homogener Stoffe als typisch für chemisch homogene aufgeführt. Überhaupt sucht man gewöhnlich eher auf die kontinuierliche Änderung des Volumens bei der Schmelzung, sei es durch Wort oder Bild, hinzuweisen, als zu betonen, daß diese nur bei nicht genügender Homogenität des Stoffes scheinbar eintreten muß, daß aber alle Beobachtungen darauf deuten, daß beim homogenen Stoff die Schmelzung durch eine strenge Diskontinuität nicht nur der Volumenfläche, sondern auch der Flächen aller anderen Eigenschaften kenntlich gemacht wird. Kurven wie die Isobaren 3 (Fig. 6) müssen den Eindruck einer gewissen Kontinuität des Schmelzens hervorbringen, wenn eben nicht hinzugefügt wird, daß in solchen Fällen das Kristallisierte und seine Schmelze nicht bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewichte sind, sondern in einem Temperaturintervall, und daß im Schmelzgebiet $T_k - T_0$ die Menge der Schmelze sich außerordentlich ändert und mit ihr auch die Konzentration der Beimengungen in der Lösung.

Die Eliminierung des Einflusses von Beimengungen auf die Koordinaten der Schmelzkurve.

Der Einfluß der Beimengungen erschwert nicht nur die genaue Feststellung der Form und Lage der Volumen- und Energieflächen und der von ihr abhängigen Werte Δv, r, $d_p v'' / dT$, $d_T v'' / dp$ und c_p'', sondern übt auch auf die Koordinaten der Schmelzkurven einen Einfluß aus, der die Feststellung derselben ebenfalls erheblich erschwert. Durch den Einfluß der Beimengungen wird die Temperatur, bei der ein chemisch homogener Stoff vollständig schmilzt zu einem Temperaturintervall und dementsprechend der bestimmte Schmelzdruck ebenfalls zu einem Intervall von Schmelzdrucken.

Es ist bekannt, daß die so zahlreich bestimmten Schmelzpunkte für verschiedene Präparate ein und desselben Stoffes häufig um einige Grade, also um bedeutend mehr voneinander differieren, als nach der thermometrischen Genauigkeit der Verfahren der Schmelzpunktsbestimmungen zu erwarten wäre. Der höchste Schmelzpunkt entspricht dem reinsten Präparat, wenn die Beimengungen nicht mit den Kristallen des Stoffes ein physikalisch homogenes Gemenge bilden. Zur Beurteilung der chemischen Homogenität eines Präparates und damit auch des Fehlers, mit dem der Schmelzpunkt wegen mangelhafter chemischer Homogenität behaftet ist, wäre es notwendig, zu bestimmen, wieviel Grammmoleküle Beimengungen das angeblich vollkommen reine Präparat enthält. Bisher begnügte man sich, die Präparate möglichst häufig umzukristallisieren und wenn sich der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren nicht mehr änderte, das Präparat als „vollkommen rein" zu erklären. Dieser Weg ist aber sehr zeitraubend und wenn es sich nicht um die Herstellung eines möglichst reinen Präparates handelt, sondern nur um die Bestimmung des Schmelzpunktes des ideal reinen Präparates unter gewöhnlichem Druck, so kann man von folgendem Verfahren, das die Extrapolation des Schmelzpunktes des chemisch homogenen Stoffes aus Messungen an der Isobare eines nicht homogenen Stoffes ermöglicht, Gebrauch machen.

Der Abstand der verlängerten Isobare v'' des Kristallisierten und der Isobare v' der Schmelze gibt in der Nähe der wahren Schmelztemperatur t_0 die Volumenänderung beim Schmelzen des reinen Stoffes Δv_0 mit hinreichender Annäherung. Die Abstände des Teiles der Kurve, die sich auf ein Gemenge von Kristallen und Schmelze bezieht, von den verlängerten Isobaren des Kristallisierten sind umgekehrt proportional der Menge des Geschmolzenen. Infolgedessen ist für die Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$ und $t_0 - t_2$ die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit den Kristallen $x\,\Delta v_0 / \Delta v_1$ und $x\,\Delta v_0 / \Delta v_2$, wenn x die Konzentration in Grammmolekülen der Beimengungen in der Gesamtmenge bezeichnet. Ist die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Konzentration, so folgt

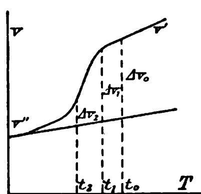


Fig. 8.

$$\frac{-t_1}{x\,\frac{\varDelta v_0}{\varDelta v_1}} = \frac{t_0 - t_2}{x\,\frac{\varDelta v_0}{\varDelta v_2}}$$

und

$$t_0 = \frac{t_1\,\varDelta v_1 - t_2\,\varDelta v_2}{\varDelta v_1 - \varDelta v_2}.$$

Man braucht nur ein Dilatometer (Fig. 9), für das ein Skalenteil nicht mehr als 0,01 bis 0,005 des Gesamtvolumens beträgt, mit Quecksilber und dem zu untersuchenden Stoff zu füllen, und das Dilatometer nebst einem empfindlichen Thermometer in einem Bade langsam zu erwärmen, um sechs Punkte auf der Volumenkurve zu erhalten, je zwei, wenn alles kristallisiert und alles geschmolzen, und zwei für die Kristalle im Gleichgewicht mit ihrer Schmelze. Um für Herstellung des Gleichgewichts Sorge zu tragen, rührt man durch Neigen des Dilatometers den Inhalt desselben mittels des Quecksilbers in demselben gründlich durch und erhält die Temperatur einige Zeit konstant. Das Übertreten der Schmelze ins Dilatometerrohr wird durch ein Bündelchen Eisendraht, das man in das Dilatometerrohr bis in seine Umbiegung bei a schiebt, verhindert. Die Werte von $\varDelta v$ können, in Skalenteilen ausgedrückt, direkt in die Rechnung eingeführt werden. Man wählt zur Bestimmung von $\varDelta v_1$ und $\varDelta v_2$ am besten Temperaturen, bei denen ungefähr die Hälfte und fast alles geschmolzen ist. Aus der Differenz $t_0 - t_1$ kann dann die Menge der Beimengungen in Gramm-Molekülen auf Grundlage der Formel von Raoult-van't Hoff berechnet werden. Wie die Versuche von Frl. V. Ssobolewa[1]) zeigten, erhält man in dieser Weise die wahren Schmelzpunkte des ideal reinen Stoffes mit einem Fehler von $\pm 0{,}1^0$, indem man käufliche Präparate oder solche, denen absichtlich Beimengungen zugefügt sind, untersucht.

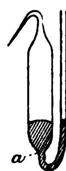


Fig. 9.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte unter höheren Drucken hat man vor allem darauf zu achten, daß sich die Schmelzpunkte auf dasselbe Verhältnis der Menge des Kristallisierten und Geschmolzenen beziehen. Da einem Schmelzintervall von 2^0, wie es bei käuflichen Präparaten nicht selten vorkommt, eine Änderung des Schmelzdruckes von 100—400 kg pro 1 qcm

---

[1]) V. Ssobolewa, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902.

entspricht, so ist es notwendig, bei der Schmelzdruckbestimmung bei konstanter Temperatur mindestens die Hälfte des Stoffes zu schmelzen, um sich von dem großen Einfluß der Beimengungen bei kleineren Mengen des Geschmolzenen möglichst frei zu machen. Führt man dann zwei Bestimmungen, z. B. für die halbe Menge geschmolzen und für $^3/_4$ der Menge geschmolzen aus, so gibt die Differenz dieser Schmelzdrucke ein Kriterium über den Einfluß der Inhomogenität des Präparates auf die Werte der Schmelzdrucke.

Erniedrigt man den Druck über einem Stoff, der vollkommen kristallisiert ist, so tritt bei einem unreinen Präparat das Zurücksteigen des Druckes, verursacht durch Schmelzdilatation, bei höheren Drucken ein, als bei einem reinen Präparat. Es ist dieses Verhalten ein sicheres und sehr empfindliches Kriterium für die Homogenität eines Präparates. Häufig ist es sehr schwierig, sich von einem Stoff ein Präparat zu verschaffen, für das sich die Schmelzdrucke um nur 10—20 kg unterscheiden, wenn das eine Mal $^1/_{10}$, das andere Mal $^9/_{10}$ des Stoffes geschmolzen sind.

Ist das zu untersuchende Präparat chemisch nicht genügend homogen, so hat man es nicht mit einer Schmelzkurve, sondern mit einer Schar derselben zu tun, von denen jede sich auf eine bestimmte Verteilung der Gesamtmenge des Stoffes in beiden Phasen bezieht. Würde man, nicht achtend auf die Menge des Geschmolzenen, Punkte verschiedener Kurven einer solchen Schar als die einer Schmelzkurve ansehen, so würde man zu ganz falschen Ansichten über die Gestalt der wahren Schmelzkurven gelangen.

Über die Lage der Schmelzkurven, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen oder auf Präparate mit verschiedenen Mengen von fremden Stoffen beziehen, wenn die Menge des Geschmolzenen unverändert erhalten wird, kann man auf Grundlage der Theorie nichts Allgemeines aussagen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß dieselben für größere Druckdifferenzen einander streng parallel verlaufen.

Bezeichnet A_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipermeabele Wand unter dem äußeren Druck p in die Lösung von der Konzentration 1, c die Konzentration der Lösung und r die Schmelzwärme, so gilt nach van't Hoff für die durch Zusatz eines fremden Stoffes verursachte Änderung der Temperatur des

Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem kristallisierten Lösungsmittel unter Berücksichtigung des äußeren Druckes p:

$$\Delta t_p = c\, A_p \frac{T_p}{r_p}$$

Hier hängt Ap von der Temperatur T und dem Druck p ab, T_p wächst mit steigendem Druck und r_p kann erfahrungsgemäß als konstant betrachtet werden. Da A_p wahrscheinlich proportional der absoluten Temperatur wächst und vielleicht auch mit steigendem Druck zunimmt, so könnte Δt_p mit dem Drucke langsam zunehmen, die Schmelzkurven verschieden reiner Präparate würden dann mit steigendem Druck sich etwas voneinander entfernen.

Für verschieden reine Präparate des Dimethyläthylkarbinols wurde in der Tat ein solches Auseinandergehen der Schmelzkurven gefunden [1]), doch liegt hier eine gewisse Unsicherheit vor, da es zur Zeit, als die Kurve des Präparates mit dem niedrigeren Schmelzpunkt bestimmt wurde, nicht möglich war, die Menge des Geschmolzenen genügend scharf zu bestimmen. Beim Orthokresol wurde innerhalb 20^0 Δt_p mit einem Fehler von 10 Proz. als unveränderlich für verschiedene Mengen des Geschmolzenen gefunden. Auch bei der Monochloressigsäure, dem Äthylendibromid und dem p-Kresol verlaufen die Schmelzkurven für Präparate mit verschiedenen Mengen von Beimengungen oder für verschiedene Mengen des Geschmolzenen innerhalb der Fehlergrenzen einander parallel. Ähnliches ergab sich für die Schmelzkurve des Phenols I. Doch ist hier zu beachten, daß durch Änderung der Konzentration der Beimengung, die sich in den Phenolkristallen löst, eine neue Variable hinzukommt, die in jener Gleichung nicht enthalten ist.

Man könnte dieser Frage am besten näher treten durch Untersuchung der Abhängigkeit der Gefrierpunkte wässeriger Salzlösungen vom Druck, doch brauchte den beim Wasser erhaltenen Resultate keine allgemeine Bedeutung zuzukommen.

Der Einfluß fremder Beimengungen auf die Koordinaten eines Tripelpunktes mit mindestens zwei anisotropen Phasen.

Bezeichnen c_0, c_1 und c_2 die Konzentrationen des fremden Stoffes in den drei Phasen: Flüssigkeit und zwei Kristallarten,

[1]) Ann. der Physik 3, S. 184, 1900.

A_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipermeabele Wand unter dem äußeren Druck p in die Lösung von der Konzentration 1, so sind die durch Zusatz des fremden Stoffes hervorgebrachten Änderungen der Gleichgewichtstemperatur auf den drei Gleichgewichtskurven (p = konst.) gegeben durch

$$(1) \quad \begin{cases} \Delta_{01} t_p = (c_0 - c_1) A_p \dfrac{T_p}{r_{01\,p}}, \qquad \Delta_{02} t_p = (c_0 - c_2) A_p \dfrac{T_p}{r_{02\,p}}, \\ \Delta_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \dfrac{T_p}{r_{12\,p}}. \end{cases}$$

Ist der fremde Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so sind $c_1 = c_2 = 0$ und es folgt:

$$(2) \quad \Delta_{01} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{01\,p}}, \quad \Delta_{02} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{02\,p}}, \quad \Delta_{12} t = 0.$$

In diesem Fall wird nur die Temperatur der beiden Kurven, auf denen die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit den Kristallen ist, erniedrigt, die Lage der Umwandlungskurve erleidet keinerlei Änderung, weil der fremde Stoff nicht mit in das System eingeht. Die Verhältnisse in solch einem Falle illustriert das Diagramm Fig. 10 für Drucke in der Nähe des Tripelpunktes. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den chemisch homogenen Stoff, die gestrichelten auf das Gleichgewicht nach Zugabe eines fremden Stoffes. Die Umwandlungskurven fallen zusammen. Im Tripelpunkt hat man zwei Gefrierpunktserniedrigungen, je nachdem mit welcher der Kristallphasen 1 oder 2 die Lösung im Gleichgewicht ist. Schreibt man für diese beiden Erniedrigungen $ac = \Delta_{01} t_p$ und $ab = \Delta_{02} t_{p_0}$, so folgt aus (2):

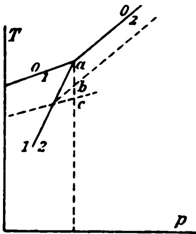


Fig. 10.

$$(3) \quad \frac{\Delta_{01} t_{p_0}}{\Delta_{02} t_{p_0}} = \frac{r_{02\,p_0}}{r_{01\,p_0}} = \frac{\Delta v_{02\,p_0} \left(\dfrac{dT}{dp}\right)_{01\,p_0}}{\Delta v_{01\,p_0} \left(\dfrac{dT}{dp}\right)_{02\,p_0}}.$$

Wird im speziellen Falle (annähernd beim Phenol und beim Wasser) $r_{01\,t_{p_0}} = r_{02\,t_{p_0}}$, so ist $\Delta_{01} t_{p_0} = \Delta_{02} t_{p_0}$.

Um die Änderungen des Gleichgewichtsdruckes durch Zusatz des fremden Stoffes zu erfahren, hat man zu berücksichtigen,

daß $dp / dT = 43\,r / \Delta v\,T$ ist, multipliziert man die durch den Zusatz bewirkte Temperaturverschiebung mit dem entsprechenden Wert von dp / dT, so erhält man die Änderungen des Gleichgewichtsdruckes bei konstanter Temperatur $\Delta_{01} p_T$, $\Delta_{02} p_T$ und $\Delta_{12} p_T$.

Ist der Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so folgt:

$$(4) \quad \Delta_{01} p_T = 43\,c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{01\,p_T}}, \quad \Delta_{02} p_T = 43\,c_0 \frac{A_p}{\Delta v_{02\,p_T}}, \quad \Delta_{12} p_T = 0,$$

und für den Tripelpunkt T_0:

$$(5) \qquad \frac{\Delta_{02}\, p_{T_0}}{\Delta_{01}\, p_{T_0}} = \frac{\Delta v_{02\,p\,T_0}}{\Delta v_{01\,p_{T_0}}}.$$

Löst sich der fremde Stoff auch in den Kristallphasen, so ergibt sich für den Tripelpunkt (p_0, T_0):

$$(6) \qquad \frac{\Delta_{01}\, t_{p_0}}{\Delta_{02}\, t_{p_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{r_{02\,p_0}}{r_{01\,p_0}} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta_{01}\, p_{T_0}}{\Delta_{02}\, p_{T_0}} = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \cdot \frac{\Delta v_{02\,p_0}}{\Delta v_{01\,p_0}}.$$

Beim Phenol ist, wie aus dem späterhin folgenden Realdiagramm des Phenols, in welchem man sich zum Verständnis folgender Bemerkungen zu orientieren hat, ersichtbar, $\Delta_{01}\, t_{p_0} / \Delta_{02}\, t_{p_0} = \frac{1}{2}$, ferner ist $r_{02\,p_0} = r_{01\,p_0}$, infolgedessen ist $c_1 = c_0 / 2$ und $c_2 = 0$. Die Folgerung, daß sich die Schmelzkurve I, A auf eine feste Lösung bezieht, wird dadurch bestätigt, daß es nicht gelang, durch Ausfrieren des Phenols aus seiner Schmelze den Schmelzpunkt des Präparates A zu erhöhen. Der fremde, im Präparat A enthaltene Stoff verteilt sich zwischen den Kristallen I und dem flüssigen Phenol zu gleichen Teilen. Dasselbe hat J. F. Eykmann[1]) für den Teilungskoeffizienten des m-Kresols zwischen den Phenolkristallen I und ihrer Schmelze bei 40° und dem Druck $p = 1$ gefunden. In den Kristallen II des Phenols ist der fremde Stoff jedenfalls weniger löslich.

Setzt man in die Gleichung (6) für das Verhältnis der Druckverschiebungen

$$c_1 = \frac{c_0}{2}, \quad c_2 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta v_{02\,p_0}}{\Delta v_{01\,p_0}} = 2,$$

so folgt

$$\frac{\Delta_{01}\, p_{T_0}}{\Delta_{02}\, p_{T_0}} = 1,$$

---

[1]) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, S. 339, 1890.

während aus dem Realdiagramm des Phenols für dieses Verhältnis 0,9 folgt.

Die Änderung der Koordinaten der Umwandlungskurve durch Zusatz eines in den beiden Kristallarten löslichen Stoffes geben die Gleichungen:

$$(7) \quad \Delta_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12p}} \text{ und } \Delta_{12} p_T = (c_1 - c_2) A_p \frac{43}{v_{12p}} .$$

Ist der fremde Stoff in den beiden Kristallarten nicht löslich, oder verteilt er sich in beiden in gleicher Molekularkonzentration, so werden durch solch einen Zusatz die Koordinaten der Umwandlungskurve nicht geändert. Ist die Konzentration in der weniger dichten Kristallphase größer als in der dichteren, $c_1 > c_2$, so wird die Umwandlungskurve zu höheren Drucken verschoben und die Umwandlungstemperatur erniedrigt. Der umgekehrte Fall kommt wohl sehr selten vor. Die Änderungen der Gleichgewichtstemperaturen beim gleichen Druck können auf den drei Gleichgewichtskurven sehr verschieden sein: Es erniedrigt im Tripelpunkt die kleine Beimengung des Präparates A die Gleichgewichtstemperatur auf der Schmelzkurve der Kristalle I um 1°, auf der Schmelzkurve der Kristallart II um 2° und auf der Umwandlungskurve um etwa 20°.

Der innere Druck und die Diskontinuitäten der Volumen- und Energieflächen.

Das Volumen eines Stoffes wird in erster Linie durch die Größe der Abstände seiner Moleküle, erst in zweiter durch die Größe der Molekel selbst bestimmt. Die mittleren Abstände der Moleküle voneinander werden durch zwei einander entgegengesetzt wirkende Kräfte bestimmt, durch die der gesamten kinetischen Energie, den Wärmedruck und den die Gesamtanziehung der Molekeln untereinander messenden Molekulardruck. Damit bei bestimmten Werten von p und T das Volumen einen bestimmten von der Zeit unabhängigen Wert annimmt, muß der Molekulardruck K plus dem äußeren Druck p gleich sein dem Wärmedruck Ω; letzteren bezeichnet man auch, ohne Rücksicht auf seinen Ursprung zu nehmen, als Binnendruck oder inneren Druck.

In der Gleichung $\Omega = K + p$ ist K eine Funktion des äußeren Druckes p und der Temperatur. Die gegen den Wärmedruck gerichtete, gegenseitige Anziehung der Molekeln nimmt, wenn man von einem großen Volumen des Stoffes im gasförmigen Zustand ausgeht, mit steigendem äußeren Druck zu, geht dann durch ein Maximum, um bei sehr hohen äußeren Drucken schließlich negative Werte anzunehmen, also in gegenseitige Abstoßung der Molekeln überzugehen. Für die anisotropen Zustände hängen Ω und K von der Richtung im Stoff ab, für diese Zustände ist unter Ω und K, um sie von der Richtung unabhängig zu machen, das Mittel aller Vektoren zu verstehen.

Wählt man zur Darstellung der Volumenfläche T und p als unabhängige Parameter, so tritt bekanntlich beim Übergang von einem Aggregatzustande in den anderen eine Diskontinuität der Fläche auf. Es entsteht nun die Frage, ob diese Diskontinuitäten nicht bei geeigneter Wahl anderer Parameter verschwinden, so daß die ganze Fläche in ihrer Ausdehnung über alle Aggregatzustände kontinuierlich wird.

Wählt man als unabhängige Veränderliche an Stelle des äußeren Druckes p den Wärmedruck Ω, oder $K + p$, so werden die mit dem Parameter p dargestellten Volumenflächen der Aggregatzustände in der Richtung der früheren p, jetzigen Ω-Achse weit auseinander gezogen, weil beim Übergang sowohl aus dem gasförmigen in den flüssigen, als auch bei dem aus dem flüssigen in den kristallisierten Zustand der Wärmedruck, entsprechend der Volumenabnahme, plötzlich stark anwächst. Zwischen den Flächen des gasförmigen und des kristallisierten Zustandes werden sich dann Lücken bilden. Die Überbrückung der ersten Lücke durch Zustände überkalteter Dämpfe und überhitzter Flüssigkeiten wird wohl immer sehr unvollständig bleiben, weil von diesen Zuständen nur ein kleiner Teil realisierbar ist. Dagegen scheint es möglich, die zweite Lücke in manchen Fällen vollständig, in anderen zum großen Teil durch Zustände überkalteter Flüssigkeit zu überbrücken, und die Frage zu entscheiden, ob die Volumenfläche des Parameters Ω kontinuierlich ist, ob die Funktion $v = f(T, \Omega)$ eine kontinuierliche ist.

Die Arbeiten, die an van der Waals anknüpfen, lehren, daß $f(T, \Omega)$ für die isotropen Zustände eine kontinuierliche Funktion ist, wenn bei der Verdampfung keine diskontinuierliche Änderung

des Verhältnisses der Molekelanzahl verschiedenen Molekulargewichts eintrat.

Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß für die nicht isotropen Zustände auch bei Erfüllung jener Bedingung die Kontinuität bestehen bleibt. Für den Energieinhalt, als Funktion von T und Ω, kann das Bestehen der Kontinuität bei der Kristallisation direkt bestritten werden, denn der Verlust der Isotropie ist von einer diskontinuierlichen Änderung der Energie begleitet, welcher der Änderung der potentiellen Energie der Molekularanordnung für diesen Übergang entspricht. Dem Übergange von vollkommen ungeordneter Molekelanordnung zu einer geordneten entspricht also im allgemeinen (von singulären Punkten abgesehen) eine diskontinuierliche Änderung des Energieinhaltes. Infolgedessen ist auch eine diskontinuierliche Änderung des Volumens und der übrigen Eigenschaften beim Verlust der Isotropie, wenn diese als Funktionen von Ω dargestellt werden, wahrscheinlich. Dementsprechend müßten in eine ganz allgemeine Zustandsgleichung noch Konstanten für jene Diskontinuitäten aufgenommen werden.

Wenn auch zur Zeit die Aufstellung einer allgemeinen Zustandsgleichung, die auch die anisotropen Zustände umfaßt, verfrüht wäre, so gibt es doch einige qualitative Regeln über die Lage der Volumen- und Energieflächen, die von einem Gesichtspunkt aus verständlich sind.

Besonders durch die bewunderungswürdigen Messungen E. Amagats ist bis zu Drucken von 3000 kg festgestellt worden, daß die Quotienten $d_T v' / dp$ und $d_p v' / dT$ für Flüssigkeiten mit wachsendem äußeren Druck abnehmen, und daß der Quotient $d_v p' / dT$ für konstante Temperatur mit wachsendem Druck zunimmt. Wenn bei der Kristallisation wie gewöhnlich eine Volumenverkleinerung eintritt,[1] so kann die Kontraktion zum Teil als durch Vermehrung des inneren Druckes bedingt aufgefaßt werden. Dann folgen für die Beziehungen jener Quotienten für den Kristall v'' und seine Schmelze v' bei gleicher Temperatur und gleichem Druck folgende Beziehungen:

[1] Es sind nur zwei Ausnahmen von dieser Regel bekannt, nämlich beim Wasser und beim Wismut.

$$\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp}, \tag{1}$$

$$\frac{d_p v'}{dT} > \frac{d_p v''}{dT}, \tag{2}$$

$$\frac{d_v p'}{dT} < \frac{d_v p''}{dT}. \tag{3}$$

Entsprechend dem Zuwachs des inneren Druckes bei der Kristallisation wird das Volumen verkleinert und wie bei jeder isothermen Kompression, wenn $d_p v / d T$ positiv ist, Wärme entwickelt; diese Kompressionswärme ist aber nur ein Teil der Schmelzwärme, in die noch die Änderung der potentiellen Energie der Molekularanordnung mit hineingeht. Da ferner die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p mit steigendem Druck abnimmt, wenn $d_p^2 v / d T^2$ positiv ist, wie sich aus folgender Gleichung ergibt,

$$\frac{d C_p}{dp} = -T \frac{d_p^2 v}{dT},$$

so folgt für die spezifischen Wärmen eines Kristalls C_p'' und seiner Schmelze C_p' die Beziehung:

$$C_p' > C_p''. \tag{4}$$

Zur Prüfung der Ungleichungen (1), (2) und (4) gibt es ein ziemlich umfangreiches Beobachtungsmaterial, welches jene Ungleichungen bestätigt.[1])

Die diskontinuierliche Änderung des galvanischen Widerstandes beim Schmelzen der Metalle.

O. Chwolson und R. Lenz, (Beiblätter **5**, S. 449 und **6**, S. 802) haben gezeigt, daß der Widerstand des Bleis, Kupfers und Quecksilbers mit steigendem Druck abnimmt. Dementsprechend wäre zu erwarten, daß der Widerstand bei der Kristallisation unter Kontraktion abnimmt und bei Kristallisation unter Dilatation zunimmt, da eine Kontraktion durch ein Steigen

[1]) Auch beim Wasser und beim Wismut ist $C_p' > C_p''$, obwohl beide mit Dilatation kristallisieren. Hier ist eine diskontinuierliche Änderung im Polymerisationszustande bei der Kristallisation wahrscheinlich.

eine Dilatation durch ein Sinken des inneren Druckes hervorgerufen wird. In der Tat nimmt bei allen Metallen, mit Ausnahme des Wismuts, das Volumen bei der Kristallisation ab und dementsprechend auch der Widerstand. Beim Wismut entspricht der Zunahme des Volumens bei der Kristallisation ein Anwachsen des Widerstandes. Die einzige Ausnahme von dieser Regel soll sich nach de la Rive beim Antimon finden, doch ist dieses abnorme Verhalten bisher von anderen nicht bestätigt worden.

In der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse:
$\frac{\text{Widerstand des flüssigen}}{\text{Widerstand des kristallisierten}}$ Metalles beim Schmelzpunkt $p = 1$ kg zusammengestellt.

Zinn . . .	2,21	G. Vicentini,	2,2	de la Rive,	2,1	W. Siemens.
Wismut . .	0,45	und	0,59			
Blei . . .	1,95	D. Omodei,	1,9			
Kadmium .	1,96	„	1,78			
Zink . . .	—	„	2,00			
Tallium . .	2,00	„	—			
Natrium . .	1,35	Matthiesen,	—			
Kalium . .	1,36	Matthiesen,	—			
Quecksilber	4,0	C. L. Weber,	4,09	Bouty u. Cailletet.		

Die Änderung des Widerstandes bei der Kristallisation ist sehr erheblich. Da die Druckkoeffizienten der Änderung des Widerstandes mit dem Druck und die Kompressibilitäten der Metalle bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes unbekannt sind, so muß man sich betreffs der Frage nach dem Parallelismus zwischen Volumen und Widerstandsänderung beim Schmelzen auf jene Bemerkung beschränken.

Die neutralen Kurven.

Unsere nächste Hauptaufgabe ist die Ermittelung der Drucke und Temperaturen, bei denen die Volumen- und Energieänderungen bei der Kristallisation Null werden. Um die Lage der Volumenflächen eines Stoffes im isotropen und Kristallzustande zu ermitteln, hat man zu berücksichtigen, daß $d_T v' / dp > d_T v'' / dp$ und daß $d_p v' / dT > d_p v'' / dT$. Weil die erste Ungleichung gilt, so muß bei einem endlichen Druck die Volumenisotherme des Kristalls von der seiner Schmelze geschnitten werden, wie in Fig. 11 angedeutet. Gilt die

weite Ungleichung, so kann, wenn nicht der absolute Nullpunkt die weitere Verfolgung der Isobaren hemmt, ein Schneiden der Isobaren des Kristalls und der Schmelze eintreten, wie in Fig. 12 ersichtlich. Es werden später Daten (siehe Borate, Natriummetaphosphat, Arsen-

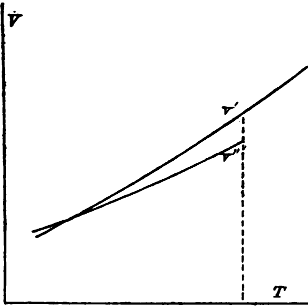


Fig. 11.

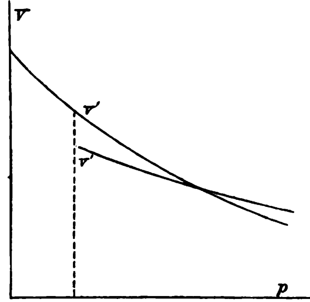


Fig. 12.

trioxyd und besonders Strontiumborat) aufgeführt werden, aus denen folgt, daß die Volumendifferenz $\varDelta v$ gewisser Kristalle und ihrer Schmelzen in der Tat noch bei realisierbaren Temperaturen unter dem Drucke $p = 1$ kg durch den Nullwert geht. Da $\varDelta v$ mit der Temperatur zunimmt, so wird $\varDelta v$ bei einer höheren Temperatur als die, bei der $\varDelta v$ unter $p = 1$ kg Null ist, erst bei einem höheren Druck durch den Nullwert gehen. Zu demselben Resultat gelangt man auch, wenn man berücksichtigt, daß erfahrungsgemäß $\varDelta v$ bei höheren Temperaturen erst bei hohen Drucken durch den Nullwert geht, während aus dem Verlauf der Isobaren bei kleinen Drucken ein Sichschneiden derselben bei tiefen Temperaturen folgt.

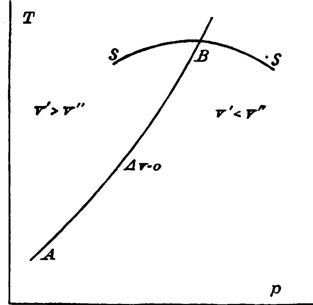


Fig. 13.

Denkt man sich auf der (p T-)Ebene Senkrechte errichtet, deren Länge dem spezifischen Volumen des Kristalls und seiner Schmelze proportional sind, — es kommt hauptsächlich auf die Volumina der Schmelze in unterkühlten Zuständen an, — so erhält man zwei Volumenflächen, die sich in einer räumlichen Kurve schneiden. Die Projektion dieser Kurve auf der pT-Ebene, die Kurve AB, Fig. 13, gibt die Temperaturen und Drucke, bei denen die spezi-

fischen Volumina der Schmelze gleich sind denen des Kristalls, $\Delta v = 0$, links von der Kurve AB ist das Volumen der Schmelze größer als das des Kristalls, rechts von AB gilt die umgekehrte Beziehung.

Der Teil der Schmelz- oder Umwandlungskurve, der in der Nähe des Schnittpunktes derselben mit der neutralen Kurve AB liegt, muß die durch die Kurve SS angedeutete Form haben; der Schnittpunkt selbst muß der maximalen Schmelztemperatur entsprechen, weil Δv im Schnittpunkt der Kurven SS und AB ihr Zeichen wechselt, während die Schmelzwärme selbst wegen der Differenz der potentiellen Energien der Molekularanordnung im Kristall und der Schmelze notwendig einen endlichen Wert besitzt, infolgedessen muß hier $dT / dp = \Delta v T / R_p = 0$ sein.[1])

Die Lage der neutralen Kurve AB auf der pT-Ebene ist für verschiedene Stoffe verschieden; jede polymorphe Kristallart hat ihre ihr eigentümliche neutrale Kurve. Bei vielen leicht schmelzbaren Stoffen schneidet die Kurve AB die T-Achse nicht weit vom absoluten Nullpunkt, bei den Silikaten wird die T-Achse bei positiven Werten von T von der neutralen Kurve nicht geschnitten.

Trägt man auf der (pT-)Ebene Senkrechte auf, deren Länge den Wärmemengen, die zur Erwärmung des Isotropen und des Kristalls unter konstantem Druck erfordert werden, proportional ist, so werden sich die Flächen, welche durch die Endpunkte dieser Senkrechten gehen, schneiden können, denn für diese Energiedifferenz der Flüssigkeit und des Kristalls, die Schmelz- oder Kristallisationswärme R_p, gilt die Beziehung $dR_p / dT = C_p' - C_p''$, wo C_p' und C_p'' die spezifischen Wärmen unter konstantem Druck des Isotropen und des Kristalls, gemessen wie R_p in mechanischem Maß, bedeuten. Da nun $C_p' > C_p''$ ist, so wird R_p mit sinkender Temperatur abnehmen müssen, infolgedessen ist es möglich, daß R_p bei tieferen Temperaturen durch den Nullwert geht; bei diesen Temperaturen würde das Isotrope nicht mehr die Eigenschaften einer Flüssigkeit, sondern eines amorphen festen Stoffes haben. Über die Abhängigkeit der Schmelzwärme vom Druck findet man Näheres in einem

---

[1]) R_p bezeichnet die Schmelzwärme mit Einschluß der äußeren Schmelzarbeit; gemessen in mechanischem Maß, dT / dp die Richtung der Schmelz- oder Umwandlungskurve im Zustandspunkte (p, T).

späteren Kapitel. Schneiden sich die Energieflächen des Kristalls und des Amorphen, so wird die Projektion dieser räumlichen Schnittkurve auf der (pT-)Ebene durch die Kurve CD (Fig. 14) gegeben. Oberhalb CD kristallisiert der Stoff unter Wärmeabgabe, unterhalb CD unter Wärmeaufnahme. Die Schmelzkurve SS, sowie eine Umwandlungskurve polymorpher Kristallarten würde in der Nähe des Schnittpunktes mit der neutralen Kurve CD die in der Figur angedeutete Form haben, im Schnittpunkte selbst würde $dT/dp = \infty$ sein, weil hier $\Delta v T$ einen endlichen Wert besitzt, während R durch den Nullwert geht.

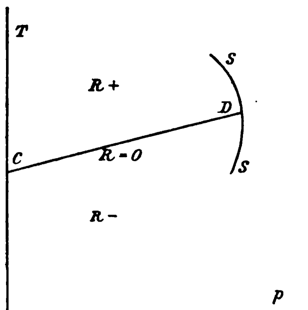


Fig. 14.

Die Formen der Schmelzkurven.

Um bei unseren Betrachtungen nicht durch andere Gleichgewichtskurven, die Dampfspannungs- und Umwandlungskurven, gestört zu werden, setzen wir voraus, daß der Stoff nur in einer Kristallform existiert, und lassen fürs erste die Dampfspannungskurven außer acht.

Vor allem ist festzustellen, daß es für den Übergang aus einem isotropen Zustand in einen Kristall keinen kritischen Punkt geben kann. Nach dem Vorgange von J. W. Gibbs[1]) bezeichnet man als kritisch einen Zustandspunkt auf einer Gleichgewichtskurve, in dem zwei bei anderen Zustandspunkten der Gleichgewichtskurve differente Phasen identisch werden. Der Eintritt der Identität der Phasen ist immer von einer vollständigen Mischbarkeit derselben begleitet. Die Mischbarkeit muß eben eintreten, weil die Phasen nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Entsprechend der Definition ist der kritische Punkt der Endpunkt einer Gleichgewichtskurve. Kritische Punkte können

[1]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Übersetzung S. 154: „Wir können im allgemeinen einen kritischen Punkt als einen solchen definieren, in welchem der Unterschied zwischen existierenden Phasen verschwindet.“

nur dann auftreten, wenn die beiden Phasen **isotrop** sind; ist auch nur eine der beiden Phasen anisotrop, so kann ein kritischer Punkt auf der Gleichgewichtskurve nicht auftreten, weil sonst ein kontinuierlicher Übergang aus dem isotropen Zustand in den Kristall oder zweier Kristallarten ineinander eben durch den kritischen Punkt hindurch realisierbar wäre. Infolgedessen können Schnittpunkte der beiden neutralen Kurven, für die $\Delta v = 0$ und $R = 0$ werden, nicht von einer Gleichgewichtskurve, wie einer Schmelz- oder Umwandlungskurve, durchschnitten werden.

Für zwei isotrope Phasen folgt mit Notwendigkeit, wenn für dieselben $\Delta v = 0$ wird, daß auch $R_p = 0$ wird; denn wenn ihre spezifischen Volumina gleich sind, so ist in ihnen die vollkommen ungeordnete Anordnung der Molekeln dieselbe, und infolgedessen müssen alle Eigenschaften der beiden Phasen identisch werden, mithin auch ihre Energien[1]), deren Differenz $R_p = 0$ wird.

Ist eine der beiden Phasen kristallisiert, so wird im allgemeinen die Gleichheit der Volumina nicht der Gleichheit der Energien entsprechen, und wenn eine solche zufällig in ein und demselben Zustandspunkte (natürlich nicht auf der Gleichgewichtskurve), in dem sich beide neutralen Kurven schneiden, eintritt, so werden doch noch wegen verschiedenartiger Molekularanordnung Differenzen in den übrigen Eigenschaften existieren; insbesondere wird der Unterschied zwischen Skalaren und Vektoren nicht verwischt werden.

Wenden wir uns nun zur Lage der neutralen Kurven und dem Verlauf der Schmelzkurven, der mit der Lage der neutralen Kurven auf der Zustandsebene (p, T) in engster Beziehung steht. Nicht jede Lage der neutralen Kurven führt zu einem Verlauf der Schmelzkurven, der mit unseren Kenntnissen über das Verhalten der Kristalle bei hohen Temperaturen im Einklange steht. Überlagert nämlich auf der $(p, T\text{-})$Ebene die neutrale Kurve, auf der $R_p = 0$ ist, die neutrale Kurve $\Delta v = 0$, so kann die Schmelzkurve, Fig. 15, wenn sie beim Druck $p = 0$ bei einer Temperatur

---

[1]) Der Kürze wegen wird mit Energie eines Stoffes die Wärmemenge bezeichneit, die ihm unter konstantem Druck zugeführt werden muß, um seine Temperatur von $T = 0$ auf eine gewisse Temperatur zu erhöhen, der Energieinhalt eines Stoffes ist gleich dieser Wärmemenge plus einer unbekannten Konstante minus der äußeren Arbeit.

beginnt, die höher als der Schnittpunkt der neutralen Kurve $R_p = 0$ mit der Temperaturachse liegt, nicht die neutrale Kurve $R_p = 0$ durchschneiden, denn wenn sie sich dieser nähert, so wird $d\,T / d\,p = \Delta v\,T / R_p$ stark wachsen, die Richtung der Schmelzkurve wird also immer steiler sein müssen, als die der neutralen Kurve $R = 0$. Zu einem Maximum der Schmelzkurve kann es nicht kommen, da Δv hier, gemäß der Annahme, nicht durch den Nullwert geht, infolgedessen muß die Schmelzkurve 1 zu unendlich hohen Temperaturen gehen. Dasselbe würde eintreten, wenn die Schmelzkurve 2 bei $p = 0$ zwischen den beiden neutralen Kurven beginnen würde, sie könnte dann ebenfalls nach Durchschneidung der neutralen Kurve $R_p = 0$ nicht mehr zurück, sondern müßte zu unendlich hohen Temperaturen ansteigen. Solch ein Verlauf der Schmelzkurven widerspricht aber der Erfahrung, welche ganz allgemein lehrt, daß bei sehr hohen Temperaturen der anisotrope Zustand überhaupt nicht stabil ist. Die Molekularkinetik interpretiert diese Erfahrung in befriedigender Weise dahin, daß die lebendige Kraft der Molekel des Kristalls mit der Temperatur beständig zunimmt, und daß bei einer gewissen Temperatur, die von der Natur des Stoffes, der Kristallform und dem Druck abhängt, der Molekulardruck nicht mehr genügt, um die Moleküle davor zu bewahren, daß sie in Unordnung geraten.

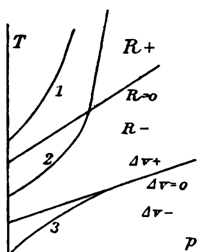


Fig. 15.

Anderen Schwierigkeiten begegnet man im Fall, daß die Schmelzkurve mit steigender Temperatur sich der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ nähert. Die Schmelzkurve 3, Fig. 15, könnte dann die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ nicht überschreiten und müßte unterhalb der neutralen Kurve enden, wenn man nicht die Bildung einer Spitze der Kurve zulassen will, eine solche Spitze ist aber nicht möglich, da an derselben $d\,T / d\,p$ einen unbestimmten Wert haben würde, Δv und R_p aber auf der ganzen $p\,T$-Ebene bestimmte Funktionen des Druckes und der Temperatur sind. Dieselben Schwierigkeiten machen sich bei der Annahme, daß die neutrale Kurve $R_p = 0$ steiler verläuft als die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ und beide Kurven sich schneiden, geltend.

Daher ist anzunehmen, daß in Wirklichkeit die Überlagerung der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ von der neutralen Kurve $R_p = 0$

nicht vorkommt, und ebenso, daß der steilere Verlauf der Kurve $R_p = 0$ ausgeschlossen ist. Dann bleiben nur wenige Typen von Schmelzkurven bezw. Umwandlungskurven übrig, die durch folgende Diagramme angedeutet sind.

Die Schmelzkurve kann in allen ihren Teilen vollkommen ausgebildet sein, wenn die Lage der neutralen Kurven der in Fig. 16 gegebenen entspricht. Ist der Punkt *a* ein Punkt einer Schmelz- oder Umwandlungskurve, so muß die Schmelzkurve steigen, bis sie die neutrale Kurve $\varDelta v = 0$ durchschneidet. Über die Krümmung der Kurve läßt sich fürs erste nichts aussagen, nur beim Durchschneiden von AB muß sie konkav zur p-Achse sein. Da aber die Erfahrung betreffs der Schmelzkurven gelehrt hat, daß sie in diesem Quadranten ausnahmslos sich zur p-Achse krümmen, so ist diese Krümmung als einfachste Annahme für die beiden Quadranten über CD beibehalten. Man könnte gegen die Annahme, daß die Schmelzkurve die neutrale Kurve schneidet, einwenden, daß das Schneiden nicht einzutreten braucht, dann müsste aber die Schmelzkurve zu unendlich hohen Temperaturen gehen. Gilt die Ungleichung

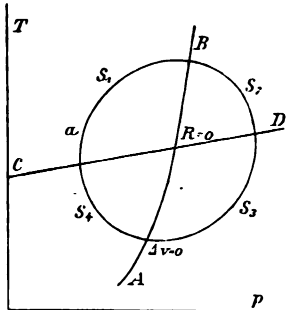


Fig. 16.

$$\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp}$$

ganz allgemein, so ist ein Maximum der Schmelzkurve notwendig, wenn auch das Maximum häufig bei uns nicht zugänglich hohen Drucken liegen mag.

Nachdem die neutrale Kurve $\varDelta v = 0$ geschnitten worden ist, muß wegen Zeichenwechsels von $\varDelta v$, wie aus $dT/dp = \varDelta v T / R_p$ folgt, die Schmelzkurve von höheren zu niederen Temperaturen gehen. Im Schnittpunkte mit der neutralen Kurve $R_p = 0$ wird $dT/dp = \infty$. Dann wird die Schmelzkurve rückläufig und geht mit fallendem Druck von höheren zu niederen Temperaturen, um bei abermaligem Durchschneiden der neutralen Kurve $\varDelta v = 0$ durch ein Minimum zu gehen, von dem aus die Schmelzkurve mit fallendem Druck nach abermaligem Durchschneiden der neutralen Kurve $R_p = 0$ in den anfänglichen Zustandspunkt, *a*, zurückkehrt.

Die Vorzeichen der Energiedifferenzen R_p und der Volumenänderungen Δv, von denen das Vorzeichen von dT/dp abhängt, sind für die vier Quadranten, in welche die Schmelzkurve durch die beiden neutralen Kurven zerschnitten wird, in folgender Tabelle zusammengestellt.

Quadrant	Schmelzwärme R_p	Volumenänderung Δv	$\frac{dT}{dp}$	$\frac{d^2T}{dp^2}$
1	+	+	+	−
2	+	−	−	−
3	−	−	+	+
4	−	+	−	+

Die Frage, ob es Stoffe gibt, denen eine vollkommen geschlossene Schmelzkurve eigentümlich ist, muß bei unseren geringen Kenntnissen über das Verhalten der Stoffe bei höheren Drucken offen bleiben, ein solcher Stoff wäre bei kleinen Drucken in Form von Kristallen unbekannt. Chemisch homogene Stoffe, die bei gewöhnlichem Druck überhaupt nicht kristallisieren sind aber wenig bekannt, schon deshalb, weil man sie nicht zu isolieren versteht. Der einzige wirklich chemisch homogene Stoff, welcher in Form von Kristallen unbekannt ist, ist das Borsäureglas. Der von Carnelley für diesen Stoff angegebene Schmelzpunkt 577° ist kein Schmelzpunkt, sondern nur ein Punkt aus dem Temperaturintervall der Erweichung dieses Glases.

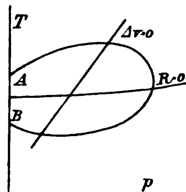


Fig. 17.

Schneidet die Schmelzkurve, wie in Fig. 17 die Temperaturachse, oder richtiger die mit der Temperaturachse in diesem Diagramm zusammenfallende Dampfspannungskurve, so treten bei A und B zwei Tripelpunkte auf, in beiden wäre der Dampf gleichzeitig im Gleichgewicht mit dem Kristall und seiner Schmelze, die man bei A als Flüssigkeit und bei B als amorphen festen Stoff bezeichnen würde. Beispiele für diesen Fall sind bisher nicht bekannt geworden.[1]) Es ist auch wenig wahrscheinlich, daß

[1]) Nach Raoult Pictet (Ztsch. f. phys. Chem. 16, S. 422—425, 1895) kristallisiert das Chloroform bei − 68,5° und soll bei weiterem Abkühlen bei −81° wieder schmelzen. Ich habe mich davon überzeugt, daß dieses Schmelzen beim Abkühlen bis −100° nicht eintritt und Herr U. Behn teilte mir freundlich mit, daß das Chloroform bei −63,5° ± 1° kristallisiere und bei der Abkühlung bis −182° weiß und fest bleibe. — O. Leh-

ein solcher zweiter Schmelzpunkt leicht aufgefunden werden wird, denn es ist zu erwarten, daß hier die Geschwindigkeit der Umwandlung eine sehr geringe sein wird, sodaß man ohne Aussicht auf Erfolg suchen wird, wenn man sich nicht zuvor über die Lage der neutralen Kurven orientiert hat. Nur bei Stoffen, bei denen Δv beim Druck $p = 1$ Atm. unterhalb der Temperatur, bei der R_p durch Null geht, positive Werte beibehält, kann ein solcher zweiter Schmelzpunkt auftreten. Die Wahrscheinlichkeit seines Auftretens ist um so größer, je höher die Temperatur liegt, bei der R_p durch Null geht. Diese Bedingungen schienen für die Silikate gemäß den Angaben von Carl Barus und Roberts Austen günstig zu liegen, doch hat eine nähere Untersuchung dieser Stoffe die Lage der neutralen Kurve $R_p = 0$ so

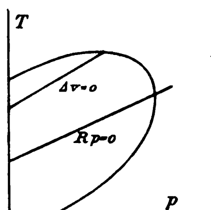


Fig. 18.

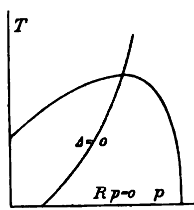


Fig. 19.

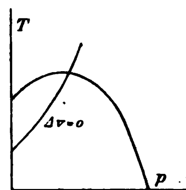


Fig. 20.

verschoben, daß bei den Silikaten ein zweiter Schmelzpunkt nicht auftreten kann, worüber man S. 53 Näheres findet. Dagegen sind Stücke von Umwandlungskurven realisiert worden, auf denen einem Druck zwei Umwandlungstemperaturen entsprechen, z. B. bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in eine Eismodifikation, die dichter als Wasser ist.

Fig. 18 gibt den Typus einer Schmelzkurve, zu welchem wohl die meisten der leicht schmelzbaren Stoffe gehören. Fällt die neutrale Kurve $R_p = 0$ mit der p-Achse zusammen oder unter dieselbe, wie Fig. 19 und 20 andeuten, so hat man geringe Modifikationen dieses Typus. Liegt der Anfangspunkt der Schmelz- oder Umwandlungskurve unter der neutralen Kurve $\Delta v = 0$, so

---

mann (Molekularphysik 1, S. 712) hat angegeben, daß „die Sphärokristalle der grauen Modifikation" des Selens sich bei der Abkühlung beständig verkleinern. Ich kann betreffs der beiden bekannten Selenkristallarten diese Angabe nicht bestätigen.

ist eine Form der Schmelzkurve, wie sie Fig. 21 gibt, möglich. Beim Wasser ist der oberste Teil der Kurve realisiert worden, ihrer vollen Entwicklung wird wohl beim Wismut wie beim Wasser das Auftreten neuer Kristallarten im Wege stehen; doch wäre diese Kurvenart vielleicht bei den Umwandlungskurven polymorpher Kristallarten hochschmelzender Stoffe in voller Entwicklung realisierbar.

Bakhuis Roozeboom erachtet „die Möglichkeit negativer Schmelzwärmen für sehr gering“ und will deshalb als einzigen Typus der Schmelzkurve die in Fig. 19 gezeichnete gelten lassen. Mir scheint hierin eine unnötige Beschränkung zu liegen, gegen die man folgendes anführen könnte: 1. Spricht die Lage der neutralen Kurven beim Benzophenon, nach einer allerdings weiten Extrapolation zu urteilen, gegen die allgemeine Richtigkeit dieser Einschränkung. 2. Scheinen negatitive Schmelzwärmen folgender Überlegung nach möglich. Gesetzt, daß die Kristallisation auf dem oberen Ast der Schmelzkurve ohne Änderung des Molekulargewichtes vor sich geht, dann wäre die Verschiedenheit der Energie im Kristall und seiner Schmelze auf die Änderung des inneren Druckes und die Änderung der potentiellen Energie der Molekelanordnung zurückzuführen. Geht nun in der Schmelze mit abnehmender Temperatur eine Polymerisation der Molekel unter starker Wärmeabgabe vor sich, während sich das Molekulargewicht im Kristall nicht ändert, so könnte hierdurch die Energiedifferenz zwischen der unterkühlten Schmelze und dem Kristall bei abnehmender Temperatur früher gedeckt werden, als wenn die Polymerisation in der Schmelze nicht eintritt, oder nur von geringer Wärmeabgabe begleitet ist. Negative Schmelzwärmen wären also bei starker Polymerisation mit großer Polymerisationswärme in Flüssigkeiten zu erwarten. Ob solche Stoffe in der Tat vorkommen, darüber kann nur die Erfahrung der Zukunft entscheiden. Das Maximum und das Minimum der Schmelzkurve würden sich also auf zwei, wenn man will, verschiedene isotrope Stoffe, von denen der eine das Polymere des anderen ist, beziehen, und auf den übrigen Teilen der Schmelzkurve würden physikalisch-homogene Gemenge beider polymerer Stoffe in der isotropen Phase mit dem Kristall von konstantem Molekulargewicht

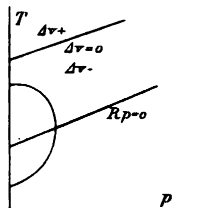


Fig. 21.

im Gleichgewicht sein. Es mag auch Fälle geben, in denen die Energiedifferenz des Kristalls und seiner Schmelze durch andere Umlagerungen im Molekül der isotropen Phase gedeckt wird, denn es unterscheiden sich amorphe feste Stoffe von dem Kristall, aus dem sie entstanden sind, häufig auch in chemischer Beziehung in ganz auffallender Weise.

Jedenfalls sind unsere Erfahrungen betreffs der Zustandsänderungen der Stoffe noch zu gering, um die Behauptung, die Schmelzwärme könne nicht durch den Nullwert gehen, aufrecht zu halten. Besonders da man bei den Umwandlungswärmen polymorpher Kristallarten (beim Eise, Jodsilber, Phenol, Boracit u. s. w.) einen Wechsel des Vorzeichens der Umwandlungswärme gefunden hat, so sind Bedenken prinzipieller Natur über einen eventuellen Vorzeichenwechsel der Schmelzwärme nicht haltbar.

Aus der vollkommen ausgebildeten Form der Schmelzkurve, die eine in sich geschlossene Kurve darstellen würde, können alle realen Schmelzkurven in sehr einfacher Weise abgeleitet werden, nämlich durch Verschiebung der beiden Koordinatenachsen gegen die geschlossene Kurve hin. In dieser Weise erhält man leicht die Kurvenarten Fig. 17, 18, 19 u. s. w.

Zieht man in den Kreis der Betrachtung noch die Dampfspannungskurven, so hätte man folgende drei Hauptfälle.

1. Die Dampfspannungskurve des Isotropen $a\,b$ (Fig. 22) wird von der Schmelzkurve $A\,B\,C\,D$ nicht geschnitten, in einem solchen Falle sind Tripelpunkte, in denen der Dampf mit Kristallen im Gleichgewicht existieren kann, ausgeschlossen. Solche Fälle konnten beim jetzigen Zustand der Forschung kaum bekannt werden, und sind dieselben von den Fällen, bei denen der Kristallzustand überhaupt fehlen könnte, häufig nicht zu trennen. So kristallisiert das Borsäureglas zwischen 0° und 150° auch bei Drucken bis zu 3000 kg nicht.

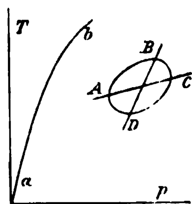


Fig. 22.

2. Die Dampfspannungskurve des Isotropen (Fig. 23) $a\,b$ kann von der Schmelzkurve in zwei Punkten geschnitten werden, den beiden Tripelpunkten c und d. Im Punkte c sind Dampf, Flüssigkeit und Kristall, im Punkte d sind Dampf, amorphes Glas und Kristall miteinander im Gleichgewicht. Schneidet die Schmelzkurve die Dampfspannungskurve des Isotropen in zwei

Punkten, so müssen die Dampfspannungskurven des Isotropen und Kristallisierten sich ebenfalls in diesen Schnittpunkten schneiden. Um einen solchen Tripelpunkt, wie den Punkt d, bei einem Stoff nachzuweisen, müßte vor allem bei der Kristallisation des Stoffes aus dem glasigen oder dem viskosen Zustande Wärme gebunden werden, ferner müßte der Übergang des Kristalles in den amorphen Zustand und umgekehrt mit einer Geschwindigkeit vor sich gehen, welche die Beobachtung des Überganges ermöglicht.

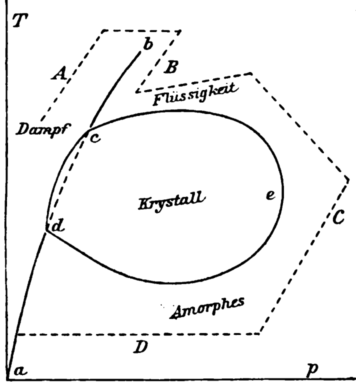


Fig. 23.

3. Ist der untere Teil der Schmelzkurve nicht ausgebildet — die p-Achse fällt über den Punkt d — so kann nur ein Schnittpunkt der beiden Dampfspannungskurven mit der Schmelzkurve auftreten, dieser fällt mit dem Schmelzpunkt unter dem Drucke der Atmosphäre fast zusammen.

Die Lage der neutralen Kurven beim Benzophenon.

Da sich das flüssige Benzophenon in größerer Menge längere Zeit hindurch stark unterkühlt erhalten läßt, so wurden für die stabilste Kristallart desselben, die bei 48,1° schmilzt, einige Bestimmungen ausgeführt, mit deren Hilfe die Koordinaten der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ extrapoliert werden können. Die Schmelzkurve wurde von 48,1° beim Druck $p = 1$ kg bis zu 129,92° beim Druck 3559 kg festgelegt, die Formeln:

$$p = 36{,}45\ (t - 48{,}1) + 0{,}087\ (t - 48{,}1)^2 \quad \text{und}$$

$$t = 48{,}10 + 0{,}02757\, p\ - 0{,}000\,001\,36\, p^2$$

ben ihren Verlauf, die erste mit einem mittleren Fehler von kg, die zweite mit einem mittleren Fehler von 0,27° wieder. der zweiten Formel folgt für die Koordinaten des maximalen elzpunktes, bei dem $\Delta v = 0$ wird, $p = 10000$ kg und $t = 190°$. Ferner wurde eine Anzahl von Bestimmungen der Volumen- bei 40° zwischen 300 und 2240 kg ausgeführt, aus

diesen ergibt sich, daß Δv bei isothermer Druckänderung bei 40^0 und 6000 kg durch den Nullwert geht. Aus ebenfalls isothermen Bestimmungen von Δv bei 0^0, die zwischen 300 und 1100 kg ausgeführt wurden, ergab sich, daß Δv bei dieser Temperatur beim Druck 5700 kg durch den Nullwert geht.

Aus der Gleichung

$$\left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right) \Delta T = \Delta v$$

läßt sich $\Delta T = t_0 - t$, wo t_0 die Temperatur des Schmelzpunktes und t die Temperatur, bei der $\Delta v = 0$ ist, berechnen. Die erforderlichen Daten sind: $\Delta v = 0{,}0883$ ccm pro 1 g beim Druck $p = 1$ und dem Schmelzpunkt $48{,}1^0$, $d_p v' / d T = 769 \times 10^{-6}$ und $d_p v'' / d T = 94 \times 10^{-6}$ ccm pro 1 g, nach den Bestimmungen von V. Kultascheff. Aus diesen Daten ergibt sich $\Delta T = 131^0$ oder $t = -83^0$; bei dieser Temperatur geht Δv durch den Nullwert.

Man erhält also folgende Koordinaten für die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist:

p kg	t^0
1	-83^0
5700	$0{,}0^0$
6000	$+40^0$
10000	$+190^0$

Aus den Bestimmungen der Volumenänderungen beim Schmelzen in Zustandspunkten der Schmelzkurve und der Richtung der Schmelzkurve in eben denselben Punkten ergibt sich die Schmelzwärme des Benzophenons zu

23,9 cal bei $p = 1$ kg und $48{,}1^0$

und zu

25,8 cal bei $p = 1877$ kg und $95{,}0^0$

also $(d r_p / d T)$, die Änderung der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve pro 1^0, zu $+ 0{,}043$ cal.

Die Differenz der spezifischen Wärmen beim Druck $p = 1$ $c_p' - c_p'' = d_p r / d T$ wurde direkt kalorimetrisch zu 0,098 cal. gefunden, und (dp / dT) ist 40 kg pro 1^0. Setzt man diese Werte in die Gleichung:

$$\left(\frac{d r}{d T}\right)^{1)} = \frac{d_p r}{d T} + \frac{d_T r}{d p}\left(\frac{d p}{d T}\right),$$

[1]) Beziehen sich die Differentialquotienten auf Zustandspunkte der Schmelzkurve, in denen sich mit T auch p ändert, so sind dieselben eingeklammert.

so folgt

$$\frac{d_T r}{d p} = -0{,}0014 \text{ cal. pro 1 kg Drucksteigerung.}$$

Da die Differenz der spezifischen Wärmen, wie eine Schätzung lehrt, als unabhängig vom Druck betrachtet werden kann, so braucht man nur die Schmelzwärmen für die Drucke 1 und 1000 kg in die Gleichung $(C_p' - C_p'')\, \Delta T = r_p$ einzuführen, um die Temperaturabstände von den Schmelzpunkten, bei denen $r_p = 0$ wird, zu finden. Es ergibt sich, daß die Schmelzwärme unter dem Druck $p = 1$ bei -190^0 ihr Zeichen wechselt und daß einem Druckzuwachs um 1000 kg ein Anstieg der neutralen Kurve $r = 0$ um 14^0 entspricht.

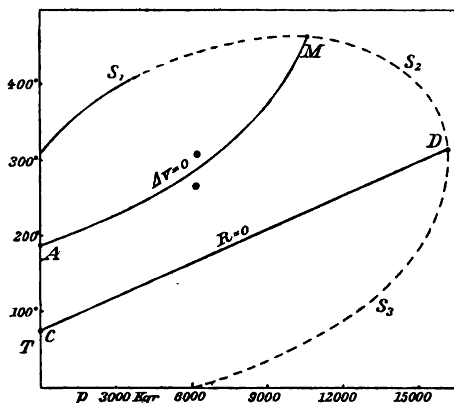


Fig. 24.

Die beiden neutralen Kurven $\Delta v = 0$ und $r = 0$ übersieht man auf der pT-Ebene (Fig. 24), die Kurve AM und die Kurve CD schneiden sich in diesem Fall nicht. Das festgelegte Stück der Schmelzkurve $S_1\, S_2\, S_3$ ist voll ausgezogen, ihre extrapolierten Teile sind punktiert. Diese Schmelzkurve wäre, wenn nicht das Auftreten weiterer polymorpher Modifikationen störend wird, in 3 Quadranten realisierbar. Der Quadrant S_2 ist vollständig vorhanden, aber wenig entwickelt, weil in demselben die Abnahme von Δv mit steigendem Druck durch die verschiedene Kontraktion der Schmelze und des Kristalls bei abnehmender Temperatur beschleunigt wird und weil die Schmelzwärme nicht nur durch Drucksteigerung, sondern auch durch Temperaturabnahme sich schneller ändert als im Quadranten S_1.

Zwei bemerkenswerte Umwandlungspunkte.

Wird die Umwandlungskurve zufällig von einer der neutralen Kurven beim Druck $p = 1$ kg geschnitten, so wird ein solcher Umwandlungspunkt übersehen werden, wenn man die

Abhängigkeit derjenigen Eigenschaft von der Temperatur feststellt, deren neutrale Kurve die Umwandlungskurve schneidet.

Für den Fall einer unmerklichen Energieänderung bei großer Volumenänderung ist die Umwandlung des Kaliumbichromats ein gutes Beispiel. Auf diese Umwandlung machte zuerst E. Mitscherlich (Pogg. Ann. **28**, S. 120, 1833) aufmerksam. Aus der Schmelze kristallisieren bei 400° trikline Kristalle, welche bei 240° rissig werden und zu einem Pulver zerfallen. Taucht man in die Schmelze ein Thermometer und läßt abkühlen, so findet sich in der Kurve, welche die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit darstellt, keine Diskontinuität, während das Probierglas, in dem der Stoff sich befindet, bei 240° infolge der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung gesprengt wird. Trotz einer erheblichen Volumenänderung ist also diese Umwandlung von keiner merklichen Energieänderung begleitet.

Für den Fall einer unmerklichen Volumenänderung bei erheblicher Energieänderung ist die Umwandlung des Kupfersulfürs, die Hittorf (Pogg. Ann. **84**, S. 1, 1851) untersuchte, ein Beispiel. Hittorf fand, daß bei der Umwandlung des Kupfersulfürs die Temperatur sich bei 79° einige Zeit konstant erhält. Das untersuchte Präparat ergab in zwei Bestimmungen nach dieser Methode die Umwandlungstemperaturen 80° und 78°. Im Dilatometer untersucht (R. v. Sahmen) konnte in der Volumenkurve weder bei steigender noch bei fallender Temperatur eine Diskontinuität oder ein Knick wahrgenommen werden. Aus der Empfindlichkeit des Dilatometers folgt, daß die Volumenänderung bei dieser Umwandlung des Kupfersulfürs kleiner ist als 0,00012 ccm pro 1 g.

Es wurde auch ein Stoff aufgefunden, bei dem unter dem Druck 1 kg die Volumenänderung bei der Kristallisation außerordentlich klein ist. Diesen Stoff, das Menthol, erhält man käuflich in nadelförmigen Kristallen. Schmilzt man diese, so wird beim Abkühlen die Schmelze kleisterartig, während ein Thermometer in der kleisterartigen Masse die Temperatur 41,5° längere Zeit unverändert zeigt. Schmilzt man den Stoff, indem man denselben als dünne Schicht über die Wand des Probierglases verteilt, so kann man bei Zimmertemperatur die Bildung von 5 verschiedenen Kristallarten bemerken. Eine dieser Kristallarten ist auffallend klar, man bemerkt, daß dieselbe mit periodischer

Kristallisationsgeschwindigkeit wächst. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt ab, wenn die flüssige Schmelze kapillar an der Kristallisationsgrenze angehäuft ist, und nimmt zu, wenn die Kristallisationsgrenze die restierende dünnere Flüssigkeitsschicht durchschreitet. Dadurch wird die Oberfläche dieser fast vollständig klaren, flachen Sphärokristalle gewellt. Nicht selten hört das Wachstum dieser Sphärokristalle plötzlich auf, obwohl an ihre Kristallisationsgrenze scheinbar die vollkommen klare Schmelze grenzt. Diese vollkommen klare Schicht ist aber, wie sich bei genauerer Untersuchung herausstellt, kristallisiert, doppelbrechend, und hat einen Schmelzpunkt, der etwas höher als bei 33°, dem Schmelzpunkt der periodisch wachsenden Modifikation, liegt. Prüft man sie mit einer Nadel auf ihre Beweglichkeit, so ergibt sich, daß sie fest ist. Amorph kann sie schon deshalb nicht sein, weil die Viskosität des flüssigen Menthols erst bei sehr viel tieferen Temperaturen so groß würde, daß man die Schmelze als amorph bezeichnen könnte. Je größer die Volumenkontraktion bei der Kristallisation ist, desto trüber ist auch der Sphärokristall. Beim Menthol finden sich zwei wenig stabile Kristallarten, von denen die Sphärokristalle der einen Modifikation wenig getrübt sind, die der anderen gar nicht, dementsprechend hat man zu schließen, daß die Volumenkontraktion bei der Kristallisation das eine Mal einen sehr kleinen Wert hat und das andere Mal entweder Null ist, oder in eine Dilatation übergeht. Eine genauere dilatometrische und kalorimetrische Untersuchung dieser Kristallarten ist leider nicht möglich, weil in derselben sich bald — nach einigen Minuten — die Kristallisationszentren einer stabileren Modifikation bilden, wodurch sie stark getrübt werden. Diese Beobachtungen klären die von A. Heydweiller (Wied. Ann. **64**, S. 732, 1898) beschriebene und als „kritische" angesprochene Erscheinung vollkommen auf.

Die Temperatur, bei der die Volumen- und Energieisobaren des Kristalls und seiner Schmelze sich beim Druck $p = 1$ kg schneiden.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die Volumen- und Energieisobaren mancher Kristalle und ihrer Schmelzen, wenn man dieselben in der Richtung zu Temperaturen unterhalb des

Schmelzpunktes bei $p = 1$ kg verlängert, sich beim absoluten Nullpunkt der Temperatur zu schneiden scheinen.

Das Gültigkeitsbereich dieser Regel kann aber höchstens auf Stoffe, die zwischen 300° bis 500° absoluter Temperatur schmelzen, ausgedehnt werden. Bei Stoffen wie Silikaten und Boraten, deren Schmelzpunkte zwischen 1300° bis 1500° absoluter Temperatur liegen, trifft jene Regel sicher nicht ein. Das Volumen des isotropen Silikates ist auch bei gewöhnlicher Temperatur immer größer als das des Kristallisierten und die Differenz der entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten ist so gering, daß der Unterschied der Volumina auch beim absoluten Nullpunkt nicht schwinden kann; dasselbe gilt auch für die Energiedifferenzen jener Stoffe als Kristall und Glas. Bei den Boraten liegen die Verhältnisse betreffs der Energiedifferenzen ebenso wie bei den Silikaten, doch schneiden sich bei einigen dieser Stoffe die Volumenisobaren bei ziemlich hohen Temperaturen, so beim Strontiumborat bei gegen 700° absoluter Zählung.

Die Regel, daß die Volumen- und Energieisobaren eines Kristalls und seiner Schmelze sich beim absoluten Nullpunkt schneiden, wird durch die Gleichungen:

$$r = T_0 \, (c'_p - c''_p)$$

und

$$\Delta v = T_0 \left(\frac{d_p v'}{d\,T} - \frac{d_p v''}{d\,T} \right)$$

wiedergegeben. In diesen Gleichungen bezeichnen: r die in g cal. pro 1 g gemessenen Schmelzwärmen; Δv die Volumenveränderungen beim Schmelzen pro 1 g in ccm, beide bei der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes T_0, c'_p und c''_p die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und des Kristalls beim Schmelzpunkt und $d_p v' / d\,T$ wie $d_p v'' / d\,T$ ihre Volumenänderungen für 1° pro 1 g in ccm bei der Temperatur des Schmelzpunktes.

Da die Werte c_p und $d_p v / d\,T$ sich mit der Temperatur sehr wenig ändern, so kann man, wenn die Gleichungen für den Schmelzpunkt gelten, dieselben auch auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes anwenden, indem man für T_0 T setzt und r und Δv auf diese Temperatur bezieht.

Die genaue Verifikation der Gleichungen durch die Erfahrung ist sehr schwierig, da die genaue Bestimmung der Werte c''_p und

$d_p v'' / dT$ gerade in der Nähe des Schmelzpunktes auf große Schwierigkeiten wegen des Einflusses von Beimengungen auf den Verlauf der Isobaren in der Nähe des Schmelzpunktes (S. 13) stößt. Da aber die c_p'' und $d_p v'' / dT$ Werte des Kristalls bei einer Temperatur 20^0 bis 30^0 unterhalb des Schmelzpunktes sich mit der Temperatur nicht merklich ändern, so kann man diesen konstanten Wert auch für den Schmelzpunkt gelten lassen. Der Umstand, daß c_p'' und $d_p v'' / dT$ für den Kristall 20 bis 30^0 unterhalb des Schmelzpunktes konstant werden, ist vollkommen verständlich, wenn man die Wirkung der Beimengungen berücksichtigt. Durch die Energie- und Volumenänderung beim Schmelzen werden c_p'' und $d_p v'' / dT$ stark vergrößert, solange sich geringe Mengen von flüssiger Lösung als Beimengungen zwischen den Kristallen befinden, erst wenn diese Lösung kristallisiert ist, ihr Kryopunkt also erreicht ist, wird dieser Einfluß sich nicht mehr geltend machen. Hieraus folgt, daß die Unveränderlichkeit von c_p'' und $d_p v'' / dT$ bei verschieden großen Mengen derselben Beimengung bei derselben Temperatur, dem Kryopunkt jener binären Stoffkombination, eintreten müßte.

Bei der Prüfung jener Regel sind alle Fälle auszuschließen, in denen die mittlere spezifische Wärme des Kristalls ohne Rücksicht auf Umwandlungen, die in diesem Temperaturintervall vor sich gehen, bestimmt wurde, wie bei den Bestimmungen von Person für Schwefel, Kalium- und Natriumnitrat; hier wird c_p'' durch die mit eingehende Umwandlungswärme zu groß ausfallen. Für $d_p v'' / dT$ gilt natürlich dasselbe, doch werden diese Werte durch eine Umwandlung des Kristalls nicht so leicht verunstaltet werden können, weil bei ihrer Bestimmung im Dilatometer die Umwandlung durch eine diskontinuierliche Volumenänderung sichtbar wird.

Bei Stoffen, die sich geschmolzen tief unterkühlen lassen, konnten die beiden Regeln für weite Temperaturintervalle genau geprüft werden, für die anderen Stoffe läuft es hier auf eine weitgehende Extrapolation hinaus.

Wenn jene Gleichungen auch für die Volumen- und Energieänderungen bei den Umwandlungspunkten gültig wären, so brauchte durch das Auftreten von Umwandlungspunkten keine Abweichung von jenen Gleichungen für den Schmelzpunkt einzutreten, vorausgesetzt, daß c_p'' so bestimmt ist, daß es von der Umwandlungswärme frei ist.

Ist c_p'' um 3 Proz. zu groß ausgefallen, so wird dadurch die Temperatur des Schnittpunktes der Energieisobaren um 10 Proz. der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes erniedrigt. Die Fehler der Bestimmung von c_p' und c_p'' wirken auf die Differenz $c_p' - c_p''$ sehr stark ein, infolgedessen kann von den Fällen, in denen die Temperatur des Schnittpunktes vom absoluten Nullpunkt um 10 bis 20 Proz. der absoluten Schmelztemperatur differiert, nur behauptet werden, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen sich der Regel fügen; solche Fälle findet man unter 27 — 12, in 8 Fällen schneiden sich die Isobaren oberhalb, in 7 Fällen unterhalb des absoluten Nullpunkts.

Person (Ann. chim. phys. **21**, S. 295, 1847) hatte nach der Untersuchung des Wassers, Schwefels, Phosphors, Natrium- und Kaliumnitrats geglaubt, daß die Formel $r = (c_p' - c_p'')(T_0 - 160)$ die Beziehungen der spezifischen Wärmen und Schmelzwärme wiedergibt. Aus folgender Tabelle scheint aber zu folgen, daß die Gleichung Persons nur für wenige Stoffe zutrifft.

Eine allgemein gültige, einfache Regel über die Lage der Energieflächen beim absoluten Nullpunkt besteht sicher nicht; bei den Silikaten und Boraten muß, der Extrapolation nach zu urteilen, der Energieinhalt des Glases beim absoluten Nullpunkt erheblich größer sein als der des Kristalls, aber für etwa die Hälfte der niedrig schmelzenden Stoffe scheint die Regel zu gelten, daß die Energiedifferenzen jener Phasen beim absoluten Nullpunkt verschwinden. Bei diesen Stoffen kommen Abweichungen von dieser Regel nach beiden Seiten hin vor, während bei hochschmelzenden Stoffen bisher nur Ausnahmen nach einer Seite hin, indem der Energieinhalt des Glases größer ist als der des Kristalles, gefunden wurden.

In der Tabelle über die Volumenisobaren ersieht man, daß, trotzdem sich Δv ums 60fache und $d_p v / dT$ bis ums 100fache ändern, die Isobaren des Kristalls und seiner Schmelze doch so verlaufen, als ob sie sich beim absoluten Nullpunkt schneiden würden. Die Abweichungen von dieser Regel sind im allgemeinen so gering, daß man die Möglichkeit einer strengen Gültigkeit der Regel bei Berücksichtigung der Fehlerwirkungen zugeben muß. Jedenfalls ist hier die Übereinstimmung mit der Regel sehr viel besser als bei den Energieisobaren; zum Teil mag das davon herrühren, daß die Fehler von c_p viel größer sind als die von $d_p v / dT$.

Stoff	T_0	c_p'	c_p''	r	Absolute Temperatur, bei der $r = 0$	
Benzol	278	5°—51° 0,430	−20°—0° 0,352	30,7	−116	Bogojawlensky Privatmitteilung
Diphenylamin	326	54°—100° 0,448	20°—40° 0,314	26,3	+130	
Naphtalin	353	82°—145° 0,442	19°—60° 0,332	34,7	+ 38	
Phenylessigsäure	350	78°—100° 0,487	20°—55° 0,331	30,0	+158	
α-Crotonsäure	344	71°—100° 0,520	21°—30° 0,435	34,9	− 67	
p-Dibrombenzol	360	87°—130° 0,207	18°—50° 0,150	20,3	+ 4	
Nitronaphtalin	334	0,364	0,278	25,3	+ 39	Batelli
Paratoluidin	318	0,603	0,457	39,0	+ 51	Landolts Tabellen
Schwefelsäure H_2SO_4	283	0,085	0,063	24,0	− 96	
$H_2SO_4 + H_2O$	281	0,142	0,216	39,9	+ 96	Sp. Pickering Beibl. **16**, S. 511
$Ca(NO_3)_2 4H_2O$	315	0,106	0,121	33,5	+ 39	
Myristinsäure	327	56°—100° 0,543	0°—12° 0,448	47,5	−173	F. Stohmann
Laurinsäure	317	46°—100° 0,529	0°—12° 0,457	43,7	−290	Journ. f. prakt. **32**, S. 8, 1885
Chlorblei	758	0,1035	0,0710	20,9	+115	O. Ehrhardt
Jodblei	648	0,0645	0,0430	11,5	+113	Wied. Ann. **24**, S. 257, 1885
$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	318	0,569	0,445	37,6	+ 15	Trentinaglia
Blei	626	0,0402	0,0320	5,4	− 33	Person Ann. chim. et phys. **21**, S. 295, 1847
Wasser	273	1,000	0,5057	80,0	+112	
Phosphor	317	12°—50° 0,204	0,179	5,0	+131	
Zinn	506	250°—350° 0,0637	0°—100° 0,0562	14,2	−1400	
Wismut	540	280°—380° 0,0363	0°—100° 0,0308	12,6	−1760	
$CaCl_2 6H_2O$	302	33°—59° 0,560	−21°—3° 0,345	40,7	+113	
$Na_2HPO_4 12H_2O$	310	− 21° + 4° 0,734	−21° bis +4° 0,408	66,8	+105	
Brom	266	0,106	0,084	16,2	−470	Regnault
Kalium	333	0,25	0,166	15,7	+146	Joannis
Benzophenon	321	0°—20° 0,369	0°—20° 0,271	23,4	+ 82	Tammann Zts. f. phys. Chem. **29**, S. 64.
Betol	366	0°—20° 0,273	0°—20° 0,217	18,0	+ 45	
Apiol	303	0°—20° 0,382	0°—20° 0,300	25,8	− 12	

Stoff	T_0	$\frac{d_p v'}{dT}$ $\times 10^{-6}$	$\frac{d_p v''}{dT}$ $\times 10^{-6}$	Δv gefunden	Δv berechnet	Absolute Temperatur, bei der $\Delta v = 0$	Beobachter
Benzol	278	1320	848	0,1304	0,1315	+ 2	A. Heydweiller,
Naphtalin	353	769	346	0,1454	0,1492	+ 10	Wied. Ann. 61, S. 527
Stearinsäure	341	704	258	0,14?	0,1657	+ 30	
Phenol	314	753	582	0,0540	0,0526	− 8	
Menthol	315	953	755	0,0653	0,0622	− 15	
Thymol	322	877	657	0,0709	0,0708	0	
Ameisensäure	280,5	823	410	0,1015	0,1158	+ 35	O. Petterson
Essigsäure	289,5	1009	528	0,1278?	0,1392	+ 24	
Paratoluidin	312	645	380	0,087	0,082	− 18	Battelli
Nitronaphtalin	328	462	211	0,090	0,082	− 32	
Phosphor	317	295	209	0,019	0,027	+ 93	Kopp.
Natrium	370,6	299	216	0,029	0,031	+ 23	E. Hagen
Kalium	335	360	276	0,029	0,028	− 12	
Kadmium	595	19,6	10,9	0,0056	0,0052	− 42	Vicentini u. Omodei
Zinn	500	15,6	9,4	0,0039	0,0031	− 130	
Thallium	561	12,7	8,0	0,0026	0,0026	0	
Blei	598	11,3	7,8	0,0030	0,0021	+ 250	
Wasser	273	− 61	170	− 0,107	− 0,060		
Benzophenon	321	769	188	0,0883	0,1865	+ 170	

Gelten für einen Stoff die beiden Regeln, und schneiden sich somit für diesen Stoff die beiden neutralen Kurven, auf denen $\Delta v = 0$ und $r = 0$ ist, beim absoluten Nullpunkt unter dem Druck $p = 1$ kg, so könnte dieser Zustandspunkt doch nicht ein kritischer Punkt sein, denn wenn auch der Kristall und das Glas in diesem Punkte gleiche Volumina und Energien hätten, so würde es doch noch fraglich sein, ob auch die neutralen Kurven aller anderen Eigenschaften in diesem Punkt eintreffen würden, und wenn auch dieses der Fall wäre, so würde dem System aus Kristall und Glas doch in diesem Zustandspunkte ein Charakteristikum des kritischen Punktes, nämlich die Umwandlungsfähigkeit, abgehen.

Volumenisobaren bei den Silikaten und Boraten im kristallisierten und amorphen Zustande.

Wie es scheint, gilt für das Verhalten eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen gegenüber fremden Stoffen, wenn jene Aggregatzustände miteinander im gleichen Zustandspunkte verglichen werden, die Regel, daß der Zustand, welcher die größere Energiemenge enthält, der reaktionsfähigere ist. Für polymorphe Kristallarten könnten einige Beispiele angeführt werden. Sehr deutlich tritt diese Beziehung bei amorphen Gläsern und den Kristallen, aus denen sie sich bildeten, hervor. Besonders durch die Untersuchungen von J. Lemberg (Zeitschr. der deutschen geologischen Gesellschaft 1888 S. 626, 637; 1887 S. 587) ist erwiesen worden, daß sich die verschiedensten Silikate in Form von Gläsern mit Salzlösungen viel schneller umsetzen als die entsprechenden Kristalle; dieser Unterschied tritt ebenso im Verhalten zu Säuren und, soviel bekannt, auch im elektrischen Leitvermögen bei erhöhten Temperaturen hervor. Dementsprechend ist, wie im folgenden gezeigt werden wird, auch der Energieinhalt des Amorphen sehr viel größer als der des Kristalls.

Bisher sind Stoffe, bei denen die Energiedifferenz des Kristalls und des Amorphen bei einer bequem erreichbaren Temperatur ihr Vorzeichen wechselt, nicht bekannt geworden. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß dieser Wechsel des Vorzeichens bei den Silikaten und beim Tellur, bei denen er nach Angaben früherer Beobachter eintreten sollte, in der Tat nicht eintritt.

Doch ist damit noch nicht erwiesen, daß ein Wechsel des Vorzeichens der Energiedifferenz des Kristalls und seiner Schmelze überhaupt nicht eintreten kann. Es wäre von großem Interesse, solche Stoffe aufzufinden. Nicht nur weil bei diesen Stoffen jene Regel sich besonders scharf verifizieren ließe, — der amorphe Stoff müßte bei niederen Temperaturen unterhalb der Temperatur des Vorzeichenwechsels weniger reaktionsfähig sein als der kristallisierte, — sondern auch, weil bei einem solchen Stoffe die Möglichkeit vorläge, den zweiten Schmelzpunkt, in dem der Dampf des Stoffes mit dem Amorphen und Kristallisierten im Gleichgewicht ist, zu realisieren.

1. Silikate.

In vielen Fällen entspricht dem reaktionsfähigeren Zustande mit dem größeren Energieinhalte das größere Volumen, doch sind von dieser Regel mehrere Ausnahmen bekannt, so ist bei 20° die Dichte des glasigen Arsentrioxyds größer als die der oktaedrischen Kristalle, und bei mehreren Boraten trifft man auf dieselben Verhältnisse. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß diese Stoffe beim Schmelzpunkt $p = 1$ kg unter Kontraktion kristallisieren, und beim Strontiumborat konnte diese Vermutung direkt bestätigt werden. Es tritt also bei diesen Stoffen zwischen 20° und dem Schmelzpunkt ein Zeichenwechsel der Volumenänderung unter dem Druck $p = 1$ ein.

Es glauben manche Geologen noch jetzt an die Kontraktion des Volumens der Silikate beim Schmelzen unter dem Druck $p = 1$, trotzdem Carl Barus nachgewiesen hat, daß der Diabas mit einer Volumenausdehnung von 3,5 Proz. schmilzt (Philos. Magazine (V) 35, S. 173, 1893) und trotzdem bisher — allerdings bei 20° — das spezifische Gewicht der amorphen Silikate immer kleiner gefunden wurde als das der kristallisierten. Die letztere Tatsache sucht man durch kaum zulässige Annahmen betreffs der Ausdehnungskoeffizienten des amorphen und kristallisierten Stoffes im Sinne einer Kontraktion beim Schmelzen zu deuten. Den kubischen Ausdehnungskoeffizienten pro Volumeneinheit eines amorphen Silikates hat man auf Grundlage der Erfahrung (Dulong, Petit, Barus) zu 0,00005 zwischen 0° und 1000° anzunehmen, der des kristallisierten beträgt ungefähr die Hälfte. Dementsprechend muß die Differenz der Volumina des Amorphen und Kristallisierten mit steigender Temperatur wachsen, und die Volumenänderung beim Schmelzen muß beim Schmelzpunkt $p = 1$ kg größer sein, als die Differenz der Volumina des Amorphen und Kristallisierten bei 20°; beträgt letztere pro 1 ccm 0,05 ccm oder pro 1 g 0,02 ccm, so würde sie beim Schmelzpunkt um 50 Proz. größer sein als bei 20°. Man ersieht also, daß, wenn man die Schmelzkontraktion der Silikate halten will, man zu Annahmen über die Ausdehnungskoeffizienten gezwungen wird, die in der Erfahrung keine Stütze finden.

Vor kurzem hat C. Doelter (Neues Jahrbuch für Mineralogie 1901 II, S. 141) durch Schwimmversuche an verschiedenen Mineralien in dünnflüssigen Schmelzen von Silikaten das spezifische

Gewicht dieser Schmelzen zu bestimmen gesucht. Da das für 20^0 bekannte spezifische Gewicht der Schwimmkörper, welches Doelter als unveränderlich annimmt, bei der Temperatursteigerung bis 1100^0 um nicht mehr als 2,5 Proc. abnehmen kann, und C. Doelter das spezifische Gewicht der dünnflüssigen Schmelzen bei 1100^0 durch Schwimmproben um nur 0—2 Proc. kleiner fand als das spezifische Gewicht des Amorphen bei 20^0, so würde das wahre spezifische Gewicht der dünnflüssigen Silikatschmelzen nur 2—5 Proc. kleiner sein als das spezifische Gewicht des Amorphen bei 20^0, und das Volumen der dünnflüssigen Schmelzen würde um 0—2 Proc. größer als das Volumen des Kristalls bei derselben Temperatur sein.

2. Borate.

Um in die Abhängigkeit der Volumen- und Energiedifferenzen von der Temperatur bei hochschmelzenden, chemisch wohl definierten Stoffen einen Einblick zu gewinnen, wurden die Borate dargestellt und untersucht.

Über die neutralen wasserfreien Borate der Zusammensetzung $M'BO_2$ und $M''(BO_2)_2$ finden sich keine Angaben. Diese Stoffe wurden durch Zusammenschmelzen von Karbonaten und Borsäureglas in Mengen, die jenen Formeln entsprechen, hergestellt. Das Natrium und Kaliumborat KBO_2 konnten nur kristallisiert erhalten werden, da ihr spontanes Kristallisationsvermögen nicht gering und ihre lineare Kristallisationsgeschwindigkeit sehr erheblich ist. Dagegen konnten die Stoffe $LiBO_2$, $TlBO_2$, $Mg(BO_2)_2$, $Ca(BO_2)_2$, $Sr(BO_2)_2$, $Cd(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2$, $Pb(BO_2)_2$ sowohl kristallisiert als auch amorph erhalten werden; bei den Boraten des Magnesiums, Calciums und Strontiums darf nicht mehr als 0,5 g auf einmal geschmolzen werden, um die ganze Schmelze nach dem Abschrecken des Platintiegels in kaltem Wasser amorph zu erhalten. Die Kohlensäure aus dem ursprünglichen Karbonat entweicht nur sehr langsam und sogar nach der zehnten Kristallisation entweichen aus der Schmelze kleine Mengen Gas, welche während der Kristallisation einen Teil der Schmelze aufblähen.

Erwärmt man die amorphen Borate, so tritt eine Entglasung — Kristallisation — derselben ein; bei den meisten tritt die Entglasung schnell beim Erweichen ein. Bleiborat und Thalliumborat ent glasen außerordentlich schwer, das Magnesiumborat bei dunkler Rotglut ohne vorher zu erweichen. Beim Calcium- und Strontiumborat

bilden sich bei der Entglasung dieselben Kristalle, die bei langsamer Abkühlung der Schmelze entstehen, beim Lithiumborat eine andere Kristallart, wie aus der Übereinstimmung respektive aus der Differenz der Dichten folgt.

Es folgen die von Herrn E. Bauer bestimmten Dichten, bezogen auf Wasser von 4° bei 20°, und zwar die Mittelwerte von je drei Bestimmungen nach dem Schwimmverfahren in Jodmethylen-Benzollösungen.

	Dichte		Volumen		Δv pro 1 g
	amorph	kristallisiert	amorph	kristallisiert	
$Sr(BO_2)_2$	3,254 ± 0,002	3,141 ± 0,005	0,3073	0,3184	— 0,0111
$Ca(BO_2)_2$	2,771 ± 0,001	2,696 ± 0,002	0,3609	0,3709	— 0,0100
$Mg(BO_2)_2$	2,520 ± 0,001	—	—	—	—
$Zn(BO_2)_2$	> 3,32	< 3,32	—	—	—

Die Dichten verschiedener Partikel des beim Schmelzpunkte kristallisierten Magnesiumborats schwankten zwischen 2,50 und 2,71; zwischen diesen Grenzen lagen auch die Dichten verschiedener Teile des entglasten amorphen Magnesiumborats.

Für das Lithiumborat $LiBO_2$ fand Herr O. Junger die Dichte des armophen nach der Schwimmmethode zu 2,221 ± 0,008, die des entglasten amorphen $LiBO_2$ zu 2,223 ± 0,008 und die des schwersten Teiles des bei langsamer Abkühlung kristallisierten zu 2,749 ± 0,007, die spezifisch leichtere Kristallart schmolz bei etwas höherer Temperatur als die schwerere. Da zwischen dem Volumen des Amorphen und dem der einen Kristallart der Unterschied nur ein sehr geringer ist, so suchte Herr O. Junger die Volumina beider und ihre Abhängigkeit von der Temperatur dilatometrisch zu bestimmen. Es ergab sich, daß zwischen — 80° und + 50° der Ausdehnungskoeffizient des Kristallisierten doppelt so groß war als der des Amorphen, und daß bei einem Präparat die Volumendifferenz des Amorphen und Kristallisierten zwischen 0° und 50° durch den Nullwert ging. Doch war bei einem anderen Präparat die Volumendifferenz größer: — 0,007 ccm pro 1 g bei — 80° und — 0,010 ccm pro 1 g bei + 53°. Die Nichtübereinstimmung der Volumina bei verschiedenen Präparaten, von denen je 10 g ins Dilatometer gebracht wurden, rührt wohl daher, daß es nicht möglich ist, in so großen Mengen das amorphe Lithiumborat blasenfrei und das entglaste nur in einer Kristallart zu erhalten. Infolgedessen wurde bei Weiterverfolgung der Frage, ob sich nicht bei den Boraten *die Isobaren der Volumina des*

Kristallisierten und Amorphen schneiden, eine andere Methode zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten benutzt, die, obwohl sie noch nicht angewendet wurde, doch manche Vorzüge vor der dilatometrischen hat.

Bringt man einen Kristallsplitter in eine Flüssigkeit, in welcher derselbe schwimmt, so wird sich bei Temperatursteigerung die Flüssigkeit stärker ausdehnen als der Kristall, und infolgedessen wird der Kristall bei der Temperatursteigerung in der Flüssigkeit sinken. Man kann die Temperatur, bei welcher der Kristall gerade in der Flüssigkeit schwebt, recht genau bestimmen und somit die Temperatur, bei welcher das Volumen der Flüssigkeit gleich ist dem des Kristalls, erfahren. Ist die Abhängigkeit des Volumens der Flüssigkeit von der Temperatur und das Volumen des Kristalls bei einer tieferen Temperatur bekannt, so erfährt man den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Kristallsplitters. Die Vorzüge dieser Methode sind die der Volumenbestimmung durch Schwebenlassen, es genügen außerordentlich kleine Mengen des zu untersuchenden Stoffes, welche man unter dem Mikroskop in genügend homogener Beschaffenheit aussuchen kann.

Nach diesem Verfahren bestimmte Herr E. Bauer die Ausdehnungskoeffizienten der kristallisierten und amorphen Strontium- und Calciumborate mittels der Flüssigkeiten: Methylenjodid und Bromoform. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Gewichtes, bezogen auf Wasser von 4^0, eines *Methylenjodids* vom Schmelzpunkt $5{,}78$—$5{,}83^0$ gibt bis 160^0 die Gleichung

$$s = 3{,}3564 - 0{,}00267(t - 6{,}0^0) \text{ oder } v = \frac{1}{3{,}3564 - 0{,}00276\,(t - 6{,}0^0)}$$

Die Dichten des *Bromoforms* vom Schmelzpunkte $7{,}70 - 7{,}65^0$ bezogen auf Wasser von 4^0 gibt folgende Tabelle:

t	s	v	$-\frac{\Delta s}{\Delta t}$
8,7	2,9149	0,34307	0,00249
25,6	2,8727	0,34811	0,00261
50,2	2,8081	0,35612	0,00264
74,9	2,7428	0,36461	0,00271
99,6	2,6758	0,37374	0,00272
124,6	2,6078	0,38347	0,00272
140,3	2,5652	0,38984	

Zur Bestimmung der Volumina der Borate wurden Stückchen von 1,5 — 1,0 mm Durchmesser ausgesucht, und nach Bestimmung ihres spezifischen Gewichtes durch Schwimmen in Jodmethylen-

Benzollösungen wurden dieselben Stückchen in ein langes Glasrohr mit reinem Methylenjodid resp. Bromoform gebracht. Durch Temperaturänderung eines Bades wurde die Temperatur bestimmt, bei der die Stückchen in der Flüssigkeit gerade schwebten, hierbei leistet ein Glasfaden, mit dem die Lage der Stückchen in der Flüssigkeit geändert wird, gute Dienste. Bei jener Größe der Stückchen konnte die Temperatur des Schwebens bis auf $\pm 0,2^0$ bestimmt werden, bedeutend kleinere Stückchen geben größere Temperaturgrenzen.

Das Schweben trat ein:

beim $Sr(BO_2)_2$	kristallisiert	in CH_2J_2	bei	$91,3^0 \pm 0,1$
„	amorph	„	„	$49,2^0 \pm 0,1$
beim $Ca(BO_2)_2$	kristallisiert	in $CHBr_3$	bei	$93,0^0 \pm 0,2$
„	amorph	„	„	$66,6^0 \pm 0,1$

Bedeuten s_{20} und s_t die Dichten bei 20^0 und bei der Temperatur des Schwebens, so folgen für den auf die Einheit des Volumens bei 20^0 bezogenen kubischen Ausdehnungskoeffizienten α aus $\alpha = \frac{s_{20} - s_t}{s_t(t - 20)}$ die Werte:

$Sr(BO_2)_2$	kristallisiert	$\alpha = 0,0000561$	$\pm$ 10 Proz.
„	amorph	$\alpha = 0,000156$	$\pm$ 12 „
$Ca(BO_2)_2$	kristallisiert	$\alpha = 0,0000540$	$\pm$ 15 „
„	amorph	$\alpha = 0,0000500$	$\pm$ 12 „

Bezeichnen s_a und s_k die Dichten des Amorphen und Kristallisierten bei 20^0, α_a und α_k ihre Ausdehnungskoeffizienten, so ergibt sich die Temperatur, bei der die Dichten einander gleich werden, aus $t - 20^0 = \frac{s_a - s_k}{\alpha_a s_k - \alpha_k s_a}$, also fürs Strontiumborat zu $420^0 \pm 100^0$. Beim Calciumborat sind die Ausdehnungskoeffizienten des Amorphen und Kristallisierten innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich. Bei beiden Stoffen muß die Volumendifferenz des Amorphen und Kristallisierten bei dunkler Rotglut, also bei gegen 600^0, sehr klein sein, denn die Entglasung des Amorphen geht auch in größeren Stücken ohne Bildung von Rissen oder anderen Deformationen vor sich.

Ferner konnte für Strontiumborat direkt gezeigt werden, daß es mit Volumenvergrößerung schmilzt. Das Strontiumborat wurde in einem Platinröhrchen von 3 cm Länge, das an einem Ende geschlossen war, geschmolzen, so daß über dem freien Ende des Rohres sich ein konvexer Meniskus der Schmelze bildete. Ließ

man die Temperatur der Schmelze um ungefähr 50° unter den Schmelzpunkt, der bei 1100° ± 5° liegt, sinken, und zwar so, daß hauptsächlich der Boden des Rohres abkühlte, so sank während der Kristallisation der Meniskus und wurde fast horizontal. Beim Schmelzen entwichen einige Luftbläschen, trotzdem wölbte der Meniskus sich, und nach Entfernung der Luftblasen mit einem Platindraht war der Meniskus wie anfangs konvex und flachte sich bei der Kristallisation wieder ab. Beim Calciumborat mißlang dieser Versuch vollständig, weil sich bei der Kristallisation zu viel Gasblasen entwickelten.

Schätzungsweise ergibt sich die Volumenvergrößerung beim Schmelzen des Strontiumborats zu + 0,02 ccm pro 1 g, während bei 20° für dieselbe Kristallart — 0,011 ccm pro 1 g gefunden wurde. Hieraus würde bei geradliniger Interpolation folgen, daß die Volumina des kristallisierten und isotropen Strontiumborats bei zirka 360° einander gleich werden, während mit Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten sich diese Temperatur zu 420° ± 100° ergab. Das amorphe Strontiumborat entglast bei einer Temperatur, bei der sich die Volumenisobaren des Kristallisierten und des Amorphen schneiden.

Man könnte noch auf anderem Wege die kubische Wärmeausdehnung amorpher Stoffe und ihrer Entglasungsprodukte erfahren. Zu diesem Zwecke könnte man aus dem amorphen Stoff Fäden ziehen, ihre Längenausdehnung bestimmen und dann dieselben entglasen und wiederum die Längsausdehnung zu bestimmen. Aus jenen beiden Boraten können keine Fäden gezogen werden, da ihr spontanes Kristallisationsvermögen bei den Temperaturen geeigneter Viskosität zu groß ist.

Die Energieisobaren von Basalt und Diabas.

W. C. Roberts-Austen und A. W. Rücker (Phil. Mag. [5] **32**, S. 353, 1891) haben den Energieinhalt des Basaltes zwischen 0 und 1200° und Carl Barus (Phil. Mag. [5] **32**, S. 296, 1893) den Energieinhalt des Diabases von 20—1400° durch Abkühlen des auf eine bestimmte Temperatur gebrachten Gesteins im Kalorimeter bestimmt. Es ist sehr zu bedauern, daß diese ausgezeichneten kalorimetrischen Untersuchungen an Stoffen,

die ein mechanisches Gemenge verschiedener Mineralarten sind, ausgeführt wurden. Durch den Umstand, daß sich in den flüssigen Schmelzen die schwerer schmelzbaren Mineralien noch weit über der Temperatur des Beginnes der Schmelzung erhalten, wird die Energieisobare der Schmelze zu steil verlaufen, oder die spezifische Wärme des Flüssigen zu hoch ausfallen, weil in dieselbe ein Teil der Schmelzwärme mit eingeht. Durch den Umstand, daß während der Schmelzung chemische Reaktionen zwischen den verschiedenen Mineralarten eintreten, wird Wärme frei, dieser Energieteil entzieht sich der kalorimetrischen Bestimmung, infolgedessen wird

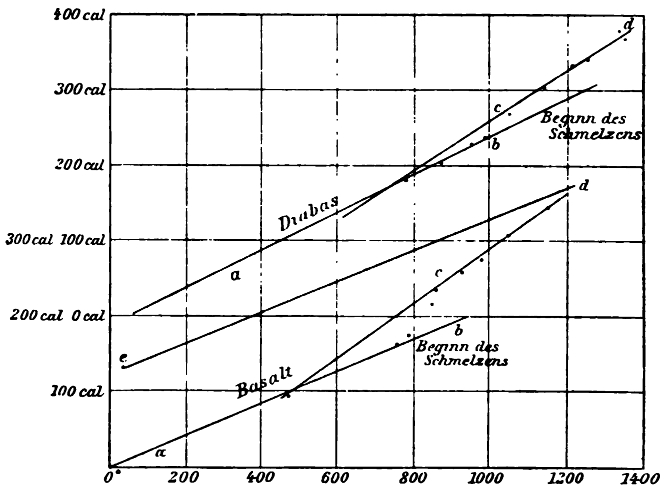


Fig. 25.

aller Wahrscheinlichkeit nach die Differenz der Energien des Isotropen und des Kristallisierten zu klein ausfallen. Beide Umstände wirken dahin, daß sich die Isobaren des Isotropen und des Kristallisierten schneiden. Wie aus Fig. 25 ersichtlich, geht die Schmelzwärme des Diabases bei 750° und die des Basaltes bei 460° durch den Nullwert, bei diesen Temperaturen schneiden sich die Geraden *a b* und *d c*. Nach diesen Bestimmungen zu urteilen, müßten die Energiedifferenzen dieser beiden geschmolzenen und kristallisierten Gesteine bei Zimmertemperatur sehr erhebliche negative Werte haben, diese eigentümlichen Verhältnisse wären dann auch auf die Komponenten dieser Gesteine zu übertragen. Demnach wäre es möglich, daß die Silikate eine Gruppe von Stoffen

sind, bei denen die Schmelzwärmen bei hohen Temperaturen ihre Vorzeichen wechseln und bei denen dann bei niederen Temperaturen das Amorphe weniger reaktionsfähig und schließlich stabiler als das Kristallisierte sein müßte. Dieser Folgerung widerspricht aber die Tatsache, daß die amorphen Silikate durchweg reaktionsfähiger sind als die kristallisierten. Um diese Widersprüche zu lösen, wurde die Differenz der Energien des Amorphen und Kristallisierten auf einem anderen Wege aus der Differenz ihrer Lösungswärmen bestimmt. Es ergab sich, daß bei 15^0 die Lösungswärme des geschmolzenen, amorphen Basaltes in Flußsäure um 130 g-cal pro 1 g größer war als die des natürlichen kristallisierten, während aus dem Diagramm von Roberts-Austen und Rücker eine ungefähr ebenso große Energiedifferenz, aber mit dem entgegengesetzten Vorzeichen folgen würde. Die Isobare des kristallisierten Basaltes, die Gerade *a b*, behält natürlich ihre Lage, während die des flüssigen Basaltes, *c d*, auf den Punkt *e* weisen muß, infolgedessen werden die Energiedifferenzen des glasigen und kristallisierten Basaltes bis zu $T = 0$ stark positiv sein, und die Schmelzwärme des Basaltes bei 800^0 würde ungefähr doppelt so groß sein, als aus den kalorimetrischen Bestimmungen folgt.

Bestimmung der Differenzen der Lösungswärmen amorpher und kristallisierter Silikate und Borate.

Die Resultate betreffs des Basaltes machten es wünschenswert, die Energiedifferenzen des Amorphen und Kristallisierten einiger bei höheren Temperaturen schmelzender Stoffe zum wenigsten bei einer Temperatur zu bestimmen.

Zur möglichst schnellen Lösung der untersuchten Stoffe mußten Säurelösungen angewandt werden. Für die Lösungen des amorphen und kristallisierten Strontiumborates in Salzsäure und für die Lösungen des amorphen und kristallisierten Bergkristalls in Flußsäure ergaben sich identische Leitvermögen. Das Kristallisierte und Amorphe kommt also nach der Lösung in denselben Zustand.

Zur Lösung von Lithiumborat wurden 300 ccm normaler

Salzsäure, Wasserwert der Lösung 285 g-cal und Wasserwert des Kalorimeters mit Thermometer und Rührer 4 g-cal, in Summa 289 cal, zur Lösung des Strontiumborates 350 ccm derselben Säure, Gesamtwasserwert 337 g-cal, und zur Lösung des Calciumborates 350 ccm 1,1-normaler Salzsäure, Gesamtwasserwert 337 g-cal, angewandt. Zur schnellen Lösung der übrigen Stoffe war die Gegenwart von Flußsäure notwendig; um die Ausscheidung der Natron- und Kalisalze der Kieselfluorwasserstoffsäure zu verhindern, mußte ein Überschuß von Salzsäure vorhanden sein. Die Zusammensetzung der Säuremischungen war folgende: beim Mikroklin, Spodumen, Diopsid und Magnesiumborat wurden je 100 g 30 proz. Flußsäure mit 250 ccm 1,1-normaler Salzsäure benutzt. Nimmt man den Wasserwert der Flußsäure gleich dem der Salzsäure, so folgt der Gesamtwasserwert 337 g-cal. Beim Eläolith wurden 50 g 20 proz. Flußsäure mit 250 ccm 1,1-normaler Salzsäure gemischt, Gesamtwasserwert 289 g-cal, beim Natriumsilikat 100 g 10 proz. Flußsäure mit 250 g 1,0-normaler Salzsäure, Gesamtwasserwert 337 g-cal, und beim Leucit 100 g 3,6 normaler Flußsäure und 250 ccm 1,0-normale Salzsäure, Gesamtwasserwert 337 g-cal.

Die Lösungswärmen der Borsäure und Kieselsäure in Flußsäure ändern sich stark mit der Konzentration der Flußsäure (J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen II, S. 420), darum war es wichtig, das Kristallisierte und Amorphe desselben Stoffes immer im Säuregemisch genau derselben Zusammensetzung zu lösen, um die Differenzen der Lösungswärmen von diesem Einfluß zu befreien. Die vollständige Auflösung von je 1 g des Stoffes wurde am Gange des Kalorimeterthermometers erkannt und jedesmal durch genaue Besichtigung des Kalorimeterinhaltes kontrolliert. Um die Lösungsdauer möglichst zu vermindern, wurde der Stoff möglichst fein gepulvert, in einem Glasrohr auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und aus dem Rohr im Verlaufe einer Minute ins Säuregemisch geschüttet, während ein Rührwerk für gleichmäßige Verteilung des Pulvers in der Flüssigkeit sorgte.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Lösungsdauer des Kristallisierten sehr bedeutend größer ist als die des Amorphen, nur beim Leucit und Lithiumborat findet man einen geringen Unterschied im entgegengesetzten Sinne, weil hier das Amorphe nicht so fein gepulvert war, wie das Kristallisierte.

Name des Stoffes		Lösungsdauer in Minuten	Korrektion der Temperaturänderung des Kalorimeters	Korrig. Temperaturerhöhung des Kalorm. pro 1 g des Gelösten	Lösungswärme pro 1 g	Kristallisationswärme g-cal. pro 1 g	Spezifische Wärme zwischen 20 und 100° des Kristalls	Spezifische Wärme zwischen 20 und 100° des Amorphen
Lithiumborat	kristall.	2	0,054	0,701	203	56		
$LiBO_2$	amorph	3	0,075	0,896	259			
Magnesiumborat	kristall.	28	0,160	1,778	599	120	0,247	0,247
$Mg(BO_2)_2$	amorph	3	0,033	2,134	719			
	amorph	5	0,048	0,912	307			
Calciumborat	kristall.	7	0,027	0,479	161	49	0,222	0,218
$Ca(BO_2)_2$	amorph	2	0,012	0,625	211			
Strontiumborat	kristall.	3	0,032	0,420	141	33	0,176	0,175
$Sr(BO_2)_2$	amorph	1	0,006	0,519	175			
	kristall.	3	0,016	0,424	143	27		
	amorph	1	0,004	0,503	170			
Natriumsilikat	kristall.	17	−0,010	1,355	457	29	0,197	0,191
Na_2SiO_3	amorph	13	+0,080	1,442	486			
Leucit	kristall.	3	0,022	1,506	507	26	0,178	0,175
	amorph	6	0,028	1,583	533			
Spodumen	kristall. ungeglüht	zu groß	—	—	—	—	—	—
	amorph	7	0,028	2,119	714			
Eläolith	kristall.	24	0,254	1,991	575	73	0,184	0,192
	amorph	3	0,031	2,245	649			
Mikroklin	kristall.	24	0,216	1,535	517	83	0,197	0,185
	amorph	4	0,042	1,781	600			
Diopsid	kristall.	64	0,318	1,400	472	93		
	amorph	56	0,259	1,677	565			

Ein Fehler von 1 Proz. der Lösungswärme verursacht einen Fehler von 10 Proz. der Energiedifferenz des Amorphen und Kristallisierten — der Kristallisationswärme.

Den Kristallisationswärmen sind die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 20 und 100° für das Kristallisierte c_p'' und das Amorphe c_p' nach Bestimmungen von Herrn A. Bogojawlensky beigefügt worden. Dieselben sind voneinander sehr wenig verschieden, es kommen beide Fälle $c_p' > c_p''$ und $c_p' < c_p''$ vor. Da

$dr/dT = c_p' - c_p''$, so muß, wenn sich $c_p' - c_p''$ mit der Temperatur wenig ändert, die Kristallisationswärme im Temperaturintervall einiger 100° konstant sein, und beim absolutem Nullpunkt der Temperatur müßte, wenn auch der Energieinhalt des Kristallisierten auf Null sinkt, der des Amorphen doch noch erheblich sein.

Volumen- und Energiedifferenzen im kristallisierten und amorphen Zustande bei einigen anderen Stoffen.

Tellur, Schmelzpunkt 452—455°. Der Umstand, daß die Lösungswärme des amorphen Tellurs sehr bedeutend kleiner ist als die Lösungswärmen zweier Kristallarten, verdient bei der Untersuchung dieses Stoffes besondere Beachtung, da hier der Fall einer negativen Schmelzwärme vorliegen könnte. Aber die Angaben über die Zustandsänderungen des Tellurs enthalten noch manche Widersprüche und Unsicherheiten, so daß man vor einer eingehenden Untersuchung nicht zu einer haltbaren Anschauung betreffs der Lage der neutralen Kurven beim Tellur kommen kann.

Die Hauptdaten für die verschiedenen Tellurmodifikationen findet man in folgender Tabelle:

	Dichte	Lösungswärmen in kg-cal pro 64 g Tellur	spezifische Wärme
1. Tellur, amorph, mit SO_2 aus sauren Lösungen	6,015 ± 0,031	21,29	0,0524
2. Tellur, Krist. I, geschmolz. u. langsam abgekühlt	6,338 ± 0,025	33,33	0,0518
3. Tellur, Krist. II, aus alkalischer Lösung gefällt	6,151 ± 0,047	33,39	0,0483
4. Tellur, Krist. III, durch Erwärmen von 1. oder 3. auf 430°	6,064 ± 0,042	—	—

Die Dichten wurden von Herrn D. Beljankin an ein und demselben Tellur, aus dem die verschiedenen Modifikationen hergestellt wurden, bestimmt. Die Abweichungen von den Angaben Rammelberg's (Berl. Akad. Bericht 1875, S. 382) sind recht bedeutend. Die Lösungswärmen in Bromwasser, sowie die spezifischen Wärmen sind von C. Berthelot und Fabre (Ann. Chim.

Phys. [6] **14**, S. 92) bestimmt worden. Berthelot hat die Modifikation 3, die beim Verdünnen der alkalischen Lösung entsteht, als amorph bezeichnet, doch ist dieselbe deutlich kristallinisch. Die Modifikation 1 wird als amorph bezeichnet, weil man an dem sehr feinen schwarzen Pulver auch bei starker Vergrößerung keine kristallinische Struktur entdecken kann, ob aber dieses Pulver wirklich amorph ist, muß dahingestellt bleiben.

Die negative Kristallisationswärme, welche für die Umwandlung der Modifikation 1 in die Kristallarten I und II aus ihren Lösungswärmen folgen würde, ist sehr groß, 189 g-cal pro 1 g, so groß, daß, wenn zwischen 20° bis zum Schmelzpunkt keine Umwandlung von I und II in eine andere Kristallart unter großem Energieverlust eintritt, man die Modifikation 1 nicht für amorph halten dürfte, da dann die beiden Kristallarten unter Wärmeabgabe schmelzen würden.

Die Befunde M. Toeplers (Wied. Ann. **53**, S. 363, 1894), welcher fand, daß das Tellur sich beim Schmelzen ausdehnt, dann aber geschmolzen sich kontrahiert, erleichtern ebenfalls nicht das Verständnis der Zustandsänderungen des Tellurs

Antimonsulfür (Sb_2S_3). Dieser Stoff wird durch Fällen gelösten Antimons mit Schwefelwasserstoff als oranger Niederschlag erhalten, der bei 200—220° im Verlaufe einer Stunde die Farbe des Bleisuperoxydes dauernd annimmt. Höher erhitzt wandelt das ursprünglich orange, amorphe Pulver sich mit großer Geschwindigkeit von einem Punkte aus in eine graue Masse mit Metallglanz um. Geschmolzen kristallisiert das mit Schwefelwasserstoff gefällte, amorphe Antimonsulfür bei langsamer Abkühlung in grauen, metallischen Nadeln, die mit dem natürlich vorkommenden Grauspießglanzerz identisch sind. Bei schneller Abkühlung erhält man eine amorphe Masse, die in dünnen Schichten rotes Licht durchläßt und ein rotbraunes Pulver gibt. Nach H. Rose[1]) ist das amorphe Antimonsulfür ein Nichtleiter, das kristallisierte aber ein Leiter der Elektrizität. Bei 200° wandelt sich das aus dem Geschmolzenen durch schnelle Abkühlung erhaltene Antimonsulfür ziemlich schnell in das kristallisierte um, während bei 180° diese Umwandlung auch in einer Stunde nicht eintritt und das erhitzte rotbraune Pulver nach dem Abkühlen seine Farbe nicht verändert hat. Wir haben es also

---

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **89**, S. 122, 1853.

beim Antimonsulfür mit dem typischen Fall eines Stoffes, der sowohl als Kristall als auch als amorpher Stoff in einem großen Temperaturintervall von + 180° zu niedrigen Temperaturen hin außerordentlich stabil ist, zu tun.

Die spezifischen Gewichte des amorphen und des kristallisierten Antimonsulfürs fanden

			amorphes	kristallisiertes
	J. N. Fuchs[1])	zu	4,15	4,626 natürliches
und	H. Rose[2])	zu	4,28	4,75 künstliches.

Das Volumen des Amorphen ist also sehr bedeutend größer als das des Kristallisierten, so daß sich auch beim absoluten Nullpunkt dieser Unterschied nicht ausgleichen wird. Die Energiedifferenz zwischen dem Amorphen und Kristallisierten ist, wie aus einer Untersuchung von C. M. Berthelot[3]) folgt, von der Ordnung der Schmelzwärmen. Berthelot fand die Lösungswärme des amorphen, orangen Antimonsulfürs in Schwefelnatriumlösung bei 12° zu 666 cal und die des kristallisierten zu 631 cal pro 1 g. Die Differenz dieser Lösungswärmen beträgt 35 cal und wäre gleich der Kristallisationswärme bei 12°; doch sind die Fehler der Bestimmungen von der Größenordnung jener Differenz.

Da die Möglichkeit vorliegt, daß die Schmelzwärme des Antimonsulfürs bei gewöhnlicher Temperatur schon negativ geworden ist, so wurde die Frage, ob bei 0° das kristallisierte stabiler geworden ist als das amorphe, zu entscheiden gesucht. Zu diesem Zwecke wurde die Beobachtung H. Rose's, daß das amorphe braunrote Pulver beim Kochen mit verdünnten Säuren schnell (in $^1/_4$ Stunde) grau — also kristallinisch — wird, herangezogen. Bei 0° wurde im Verlaufe eines Monats das braunrote Pulver unter verdünnter Schwefelsäure deutlich grauer, wie sich aus dem Vergleich mit den beiden unveränderten Pulvern unter Wasser ergab.

Explosives Antimon. G. Gore[4]) fand, daß das bei der Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen sich auf der Kathode abscheidende Antimon amorph ist und ein spezifisches Gewicht von 5,9 besitzt, während das spezifische Gewicht des kristallisierten Antimons 6,7 beträgt. Hieraus würde für 20° ein Δv von 0,02 ccm

[1]) J. N. Fuchs, Pogg. Ann. **31**, S. 577, 1834.
[2]) H. Rose, Pogg. Ann. **89**, S. 122, 1853.
[3]) C. M. Berthelot, Ann. chim. et phys. (6), **10**, S. 136, 1887.
[4]) G. Gore, Pogg. Ann **95**, S. 173, 1855.

pro 1 g Antimon folgen. Beim Erhitzen auf 100°, nach anderen Angaben auf 160°, geht die Kristallisation des amorphen Antimons sehr stürmisch unter sehr erheblicher Temperatursteigerung vor sich. Nach H. Jahn[1]) beträgt die Kristallisationswärme bei 20° 21 cal pro 1 g. Da nach L. Pebal und H. Jahn[2]) die spezifische Wärme des amorphen und kristallisierten Antimons 0,050 beträgt, so könnte die Temperatur bei der Kristallisation um 400° steigen, also von 30° bis 430°, dem Schmelzpunkt des kristallisierten Antimons.

Natriummetaphosphat. Entwässert man saures Natriumorthophosphat und erhitzt hierbei bis zum Schmelzen, so erhält man bei schnellem Abkühlen der Schmelze ein Glas, das beim Erhitzen gegen 350° erweicht und dann kristallisiert — entglast. Hierbei werden die Glasstücke trübe und ihr Bruch wird kristallinisch. Der Schmelzpunkt dieser Kristallart I liegt, geschätzt, bei 450°.

Entwässert man das saure Natriumorthophosphat langsam, ohne die resultierende, weiße Masse zu schmelzen, so erhält man nach Extraktion mit Wasser ein feines Kristallpulver, Modifikation II, das sich in Wasser so gut wie gar nicht löst und sehr langsam in verdünnten Säuren, am schnellsten noch in verdünnter Salpetersäure.

Mittels der Schwimmmethode in Jodmethylen-Benzolmischungen bestimmte Herr R. v. Sahmen die spezifischen Gewichte dieser Stoffe bei 18°

spezifisches Gewicht des Glases	der Kristalle I	der Kristalle II
2,496 ± 0,012	2,507 ± 0,005	2,669 ± 0,004

Herr A. Bogojawlensky bestimmte die Energiedifferenzen jener Stoffe. In 300 g 6,38 prozent. Salpetersäure wurden je 3 g bei 18° gelöst. Die Temperaturänderungen des Kalorimeters findet man unter Δt, und unter l die Lösungswärmen pro 1 g der verschiedenen Modifikationen:

	Glas		Kristalle I	Kristalle II
Δt	0,219°	0,230°	− 0,045°	− 0,103°
l	22,0	21,7 cal	− 4,4 cal	− 10,2 cal.

Bei der Lösung von je 3 g in 300 g Wasser bei 18° ergab sich

[1]) H. Jahn, Wied. Ann. **31**, S. 925, 1887.
[2]) L. Pebal u. H. Jahn, Wied. Ann. **27**, 584, 1886.

	Glas	Kristalle I
Δt	0,233°	– 0,003°
l	23,8 cal	– 0,3 cal.

Demnach ergeben sich für die Volumen- und Energiedifferenzen bei 18° zwischen Glas und

	den Kristallen I	den Kristallen II
Δv	0,002	0,026 ccm pro 1 g
r	26,8 bezw. 24,1	32,6 cal pro 1 g

Das Δv der Kristalle I ist ungewöhnlich klein, infolgedessen werden wahrscheinlich beim gewöhnlichen Druck die Volumina des Glases und der Kristalle I gegen — 100° einander gleich, während die Kristallisationswärme wohl auch bei $T = 0$ noch positiv sein wird. Die neutralen Kurven der Kristalle II schneiden die Temperaturachse nicht.

Arsentrioxyd. Dieser Stoff ist bei gewöhnlicher Temperatur in drei verschiedenen Modifikationen bekannt: als Glas, in oktaedrischen und rhombischen Kristallen. Das Glas hält sich bei gewöhnlicher Temperatur bei Abschluß von Wasserdampf, wie Cl. Winkler[1]) nachwies, jahrelang, ohne Spuren von Entglasung zu zeigen. W. Spring[2]) gab an, daß das Glas auch unter 10000 Atm. Druck nicht entglast. Bei 250° beginnt das Glas im Paraffinbade zu erweichen, eine Platte aus demselben deformiert sich unter dem Einfluß des eigenen Gewichtes — 10 gr — bei 320° in einigen Minuten merklich. Bei dieser Temperatur ist auch die Entglasung, ausgehend von einigen Punkten, wahrnehmbar und zwar pflanzt sich die Kristallisation mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 0,01 mm pro Minute fort.

Das spezifische Gewicht des Glases bestimmte Cl. Winkler zu 3,682 bei 12,5° und das der oktaedrischen Kristalle eines emailartigen Stückes zu 3,646 bei 12,5°. Das spezifische Gewicht der rhombischen Kristalle ist nach P. Groth 4,15. Aus den von Favre[3]) bestimmten Lösungswärmen in Wasser des Glases 106,5 cal und des Entglasten 93,6 cal pro 1 g ergibt sich die Energiedifferenz des Glases und der oktaedrischen Kristalle zu

---

[1]) Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, S. 247, 1885.

[2]) W. Spring, Rapports Congrès International de Physique I, S. 410, 1900.

[3]) Favre, Journ. de pharm. (3) **24**, S. 324, 1853.

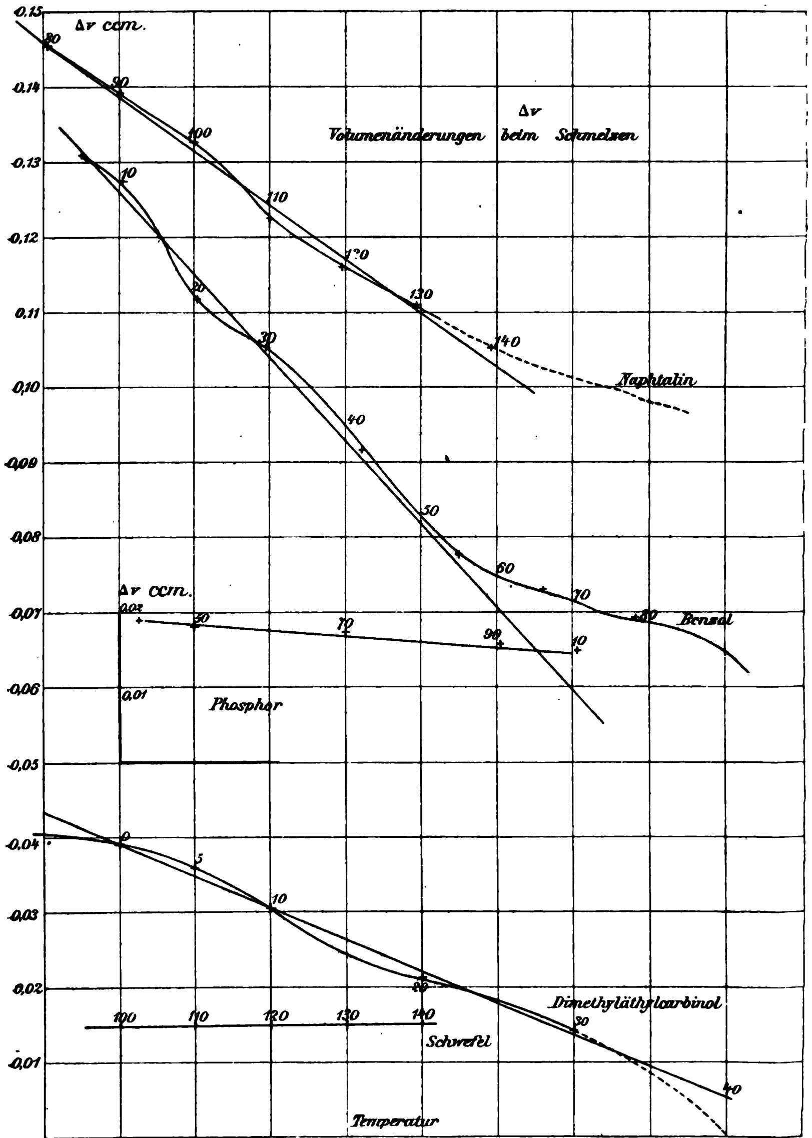
+ 12,9 cal. pro 1 g. Ist wie gewöhnlich die Wärmeausdehnung des Glases größer als die der Kristalle, so würden die Volumen des Glases und der oktaedrischen Säure bei zirka + 100° einander gleich werden. Der Wert der Schmelzwärme ist aber auch bei 20° so erheblich, daß derselbe wohl schwerlich auch bei den tiefsten Temperaturen negative Werte annehmen wird.

Boracit. Die Energieisobaren des Boracits sind von E. Mallard und H. Le Chatelier (Bull. soc. min. de France **6**, S. 122, 1883) und von K. Krocker (Göttinger Nachrichten. 1892, S. 122) bestimmt worden. Aus den ersten Bestimmungen folgt die Umwandlungswärme für den Umwandlungspunkt $t = 265°$ zu 4,7 cal pro 1 g, aus den zweiten zu 2,0 cal pro 1 g. Zeichnet man den Wärmeinhalt des Boracits in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so ersieht man, daß sich die beiden Isobaren Mallards und Le Chateliers bei + 180° und die Krockers bei + 190° schneiden. Bei diesen Temperaturen würde also die Umwandlungswärme durch den Nullwert gehen. W. Meyerhoffer (Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, S. 661) hat gefunden, daß diese Umwandlung bei steigender Temperatur unter Kontraktion vor sich geht. Die Umwandlungskurve des Boracits könnte also die Form Fig. 13 haben.

Die Wirkung von Polymerisationen auf die Lage der Energie- und Volumenisobaren.

Beim Übergange von vollkommen ungeordneter zu geordneter Molekularanordnung wird sich der Energieinhalt und das Volumen vor allem aus zwei Gründen ändern, nämlich durch Änderung des inneren Druckes und der Molekularanordnung. Zu diesen Ursachen kann noch eine dritte, nämlich eine Polymerisation bei der Kristallisation, eventuell bei der Abkühlung der Flüssigkeit hinzukommen.

Wirken nur die beiden ersten Ursachen, so könnte man, wenn die Volumenänderung, bedingt durch die Änderung der Molekularanordnung, klein ist, erwarten, daß die Gleichung $\Delta v = T_0 (d_p v' / dT - d_p v'' / dT)$ gilt. Da der innere Druck mit



Δv ccm.
Δv
Volumenänderungen beim Schmelzen
Naphtalin
Benzol
Δv ccm.
Phosphor
Dimethyläthylcarbinol
Schwefel
Temperatur

Fig. 26.

sinkender Temperatur außerordentlich wächst, und infolgedessen die Differenz der inneren Drucke im kristallisierten und amorphen Zustande gegenüber dem absoluten Werte des inneren Druckes verschwindet, so würde die Differenz der Volumina des Kristallisierten und Amorphen verschwinden und jene Gleichung sehr angenähert gelten, wie aus der Erfahrung folgt.

Da andererseits bei einer Änderung der Molekularanordnung die Energieänderung wahrscheinlich recht erheblich ist, so wäre zu erwarten, daß $r > T_0 (c'_p - c''_p)$ ist, daß also die beiden Energieisobaren sich erst unterhalb des absoluten Nullpunktes schneiden.

Der Überschuß der Energie des Amorphen gegenüber der des Kristalls wird aber durch die Polymerisationswärme der Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung vom Schmelzpunkt aus kompensiert oder übertroffen werden können, dadurch kann, wie beim Wasser, die Temperatur des Schnittpunktes beider Energieisobaren weit über den absoluten Nullpunkt erhöht werden.

Tritt die Polymerisation bei der Kristallisation ein, worauf eine große Kristallisationswärme deutet, so kann, wie bei den Silikaten, der Energieinhalt des Amorphen um mehr als den mittleren Betrag der Schmelzwärme den Energieinhalt des Kristalls übertreffen.

Man kann also aus der Lage der Energieisobaren einen Schluß auf Polymerisationsvorgänge bei der Kristallisation bezw. bei der Unterkühlung der Schmelze ziehen.

Resultate, betreffend die Volumenänderungen beim Schmelzen auf der Schmelzkurve.

Über die Abhängigkeit der Volumenänderungen Δv vom Druck in Zustandspunkten der Schmelzkurve gibt Fig. 26 und über die Abhängigkeit der Δv-Werte von der Temperatur auf der Schmelzkurve gibt Fig. 26a einen Überblick. Die in Fig. 26 graphisch dargestellten Volumenänderungen gelten für den auf der Abszissenachse aufgetragenen Schmelzdruck in kg pro 1 qcm, beim Phosphor, Natrium, Urethan und Äthylenbromid sind die Volumenänderungen nicht auf den Schmelzdruck reduziert worden,

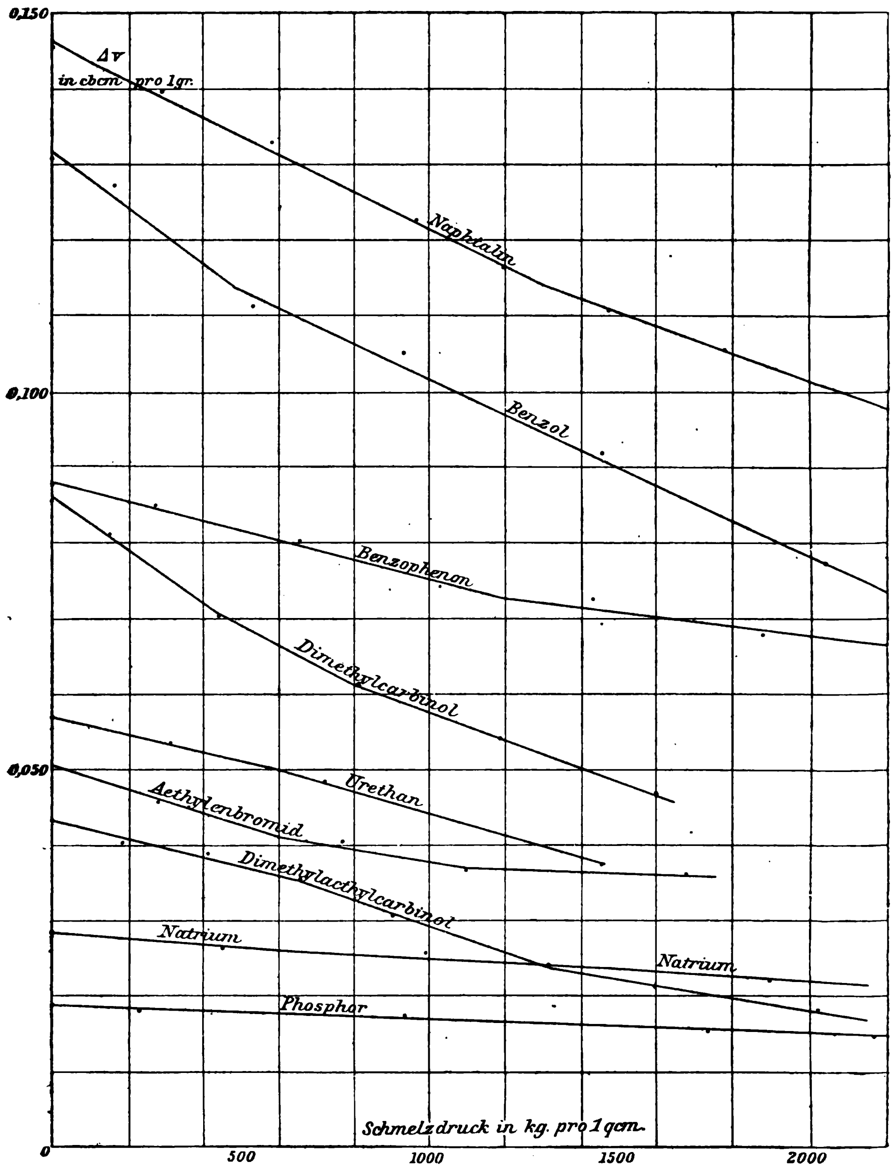

0,150
0,100
0,050
0
Δv
in cbcm pro 1 gr.
Naphtalin
Benzol
Benzophenon
Dimethylcarbinol
Urethan
Aethylenbromid
Dimethylaethylcarbinol
Natrium
Natrium
Phosphor
Schmelzdruck in kg. pro 1 qcm.
500
1000
1500
2000

Fig. 26 a.

weil die hierzu notwendigen Korrektionen $\Delta \Delta S$ nicht bestimmt wurden; es gelten hier die Volumenänderungen für einen etwas höheren Druck als den Schmelzdruck, der in diesen Fällen auf der Abszissenachse aufgetragen wurde. Über die Methode der Bestimmungen und die einzelnen Daten ist auf den speziellen Teil zu verweisen.

Man ersieht, daß die Volumenänderungen Δv durchweg auf den Schmelzkurven mit steigender Temperatur und steigendem Druck abnehmen. Die Abnahme der Volumenänderung $-(d\Delta v / dp)$ ist gewöhnlich um so größer, je größer die Volumenänderung selbst ist. Hiermit stimmt die Regel, daß mit steigendem Druck gewöhnlich die Abnahme der Volumenänderung $-(d\Delta v / dp)$ kleiner wird, $(d^2 \Delta v / dp^2)$ also positiv ist.

Doch gelten beide Regeln nicht ohne Ausnahmen: so ist beim Benzophenon Δv größer als beim Trimethylkarbinol, die Größen $(d\Delta v / dp)$ haben aber die umgekehrte Größenordnung auch von der zweiten Regel, daß $d^2\Delta v / dp^2$ positiv ist, gibt es; Ausnahmen, beim Dimethyläthylkarbinol tritt ein Wendepunkt auf, und beim Urethan ist ein solcher bei Drucken über 1500 kg sehr wahrscheinlich.

Die Abhängigkeit der Δv-Werte auf den Schmelzkurven vom Druck unterliegt, wie nicht anders zu erwarten war, keinem allgemein gültigen Gesetze. Aber für die untersuchten Druck- und Temperaturintervalle geben die folgenden Formeln die Δv-Werte und die Produkte $\Delta v\, T$ in Abhängigkeit vom Schmelzdruck oder der Schmelztemperatur wieder, allerdings mit Abweichungen, welche die möglichen Fehler nicht selten etwas überschreiten. Diese Formeln sind:

(1) $$\log \Delta v = \log \Delta v_{p=0} - ap\,,$$

(2) $$\Delta v = \alpha - \beta\,(T - T_0)\,,$$

(3) $$\Delta v\, T = A - B(T - T_0)\,,$$

(4) $$\Delta v\, T = A_1 - B_1\, p\,.$$

Für sechs Stoffe sind im folgenden die Schmelztemperaturen und Schmelzdrucke t und p nebst den Volumenänderungen Δv zusammengestellt. Neben den Schmelzdrucken findet man die Differenzen (1) Δ und (2) Δ, die gleich sind den gefundenen Δv-Werten minus den nach den Formeln (1) und (2) berechneten, ferner

findet man auch die Produkte $\Delta v T$ nebst den Differenzen (3) Δ und (4) Δ der gefundenen Produkte und der nach den Formeln (3) und (4) berechneten Produkte.

Benzol

$$(1)\quad \log \Delta v = \log 0{,}1307 - 0{,}0001066\,p$$
$$(2)\quad \Delta v = 0{,}1307 - 0{,}00108\,(t - 5{,}4)$$
$$(3)\quad \Delta v\,T = 36{,}5 - 0{,}00550\,p$$
$$(4)\quad \Delta v\,T = 36{,}4 - 0{,}223\,(t - 5{,}4)$$

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v\,T \cdot 10$	(3) $\Delta \cdot 10$	(4) $\Delta \cdot 10$
5,43	0	1307			365		
10,12	161	1272	− 17	+ 19	361	+ 4	+ 8
20,13	533	1118	+ 29	− 20	328	− 8	− 3
29,59	925	1053	+ 16	+ 7	319	+ 5	+ 9
42,06	1455	919	+ 5	+ 8	290	+ 5	+ 7
55,02	2040	770	− 22	0	253	0	0
66,00	2620	738	+ 51	+ 86	250	+ 21	+ 21
77,96	3250	693	+ 104	+ 165	243	+ 57	+ 38

Naphtalin

$$(1)\quad \log \Delta v = \log 0{,}1458 - 0{,}0000797\,p$$
$$(2)\quad \Delta v = 0{,}1458 - 0{,}000688\,(t - 80{,}1)$$
$$(3)\quad \Delta v\,T = 51{,}5 - 0{,}00456\,p$$
$$(4)\quad \Delta v\,T = 51{,}5 - 0{,}138\,(t - 80{,}1)$$

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v\,T \cdot 10$	(3) $\Delta \cdot 10$	(4) $\Delta \cdot 10$
80,10	0	1458			515		
89,97	287	1395	12	6	505	3	4
99,98	580	1329	19	14	498	9	10
110,01	881	1225	− 15	− 27	469	− 6	− 5
119,92	1193	112	− 9	− 21	456	− 5	− 4
129,92	1463	1107	− 8	− 5	446	− 2	0
138,8	1776	1054	− 2	0	434	0	0

Dimethyläthylkarbinol

$$(1)\quad \log \Delta v = \log 0{,}0455 - 0{,}0001942\,p$$
$$(2)\quad \Delta v = 0{,}0455 - 0{,}000808\,(t + 8{,}5)$$
$$\left.\begin{array}{ll}(3)\quad \Delta v\,T = 11{,}41 - 0{,}00308\,p \\ (4)\quad \Delta v\,T = 11{,}41 - 0{,}183\,(t + 8{,}5)\end{array}\right\}\ \Delta v = 0{,}0432 \text{ bei } p = 0$$

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v\,T \cdot 100$	(3) $\Delta \cdot 100$	(4) $\Delta \cdot 100$
− 8,45°	0	455			1203		
− 5,0	180	403	−17	−24	1080	− 6	3
0,0	410	391	12	5	1067	52	81
+ 5,0	660	359	20	13	998	18	104
10,0	893	307	2	2	869	3	66

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v T \cdot 100$	(3) $\Delta \cdot 100$	(4) $\Delta \cdot 100$
15,0	1267	243	− 15	− 22	700	− 51	− 11
20,0	1595	211	− 12	− 14	618	− 32	− 2
25,0	2020	182	− 2	− 2	542	23	+ 14
30,0	2490	144	− 5	0	436	+ 62	0

Phosphor

(1) $\log \Delta v = \log 0{,}01908 - 0{,}0000482\, p$
(2) $\Delta v = 0{,}01908 - 0{,}0000766\, (t - 43{,}9)$
(3) $\Delta v\, T = 6{,}08 - 0{,}000260\, p$
(4) $\Delta v\, T = 6{,}08 - 0{,}0101\, (t - 43{,}9)$

t	p	$\Delta v \cdot 10^5$	(1) $\Delta \cdot 10^5$	(2) $\Delta \cdot 10^5$	$\Delta v T \cdot 10^2$	(3) $\Delta \cdot 10^2$	(4) $\Delta \cdot 10^2$
43,9	0	1908			608		
50,0	220	1862	0	0	602	0	0
70,0	959	1756	41	48	602	19	20
90,2	1720	1579	3	26	574	13	13
100,2	2155	1478	− 24	0	551	0	0

Benzophenon

(1) $\log \Delta v = \log 0{,}0883 - 0{,}0000567\, p$
(2) $\Delta v = 0{,}0883 - 0{,}000442\, (t - 48{,}1)$
(3) $\Delta v\, T = 28{,}35 - 0{,}00178\, p$
(4) $\Delta v\, T = 28{,}35 - 0{,}0717\, (t - 48{,}1)$

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v T \cdot 10^2$	(3) $\Delta \cdot 10^2$	(4) $\Delta \cdot 10^2$
48,1	0	883			2835		
55,0	274	853	1	0	2798	12	15
65,0	657	802	− 8	− 7	2711	− 7	− 3
75,0	1023	743	30	− 22	2586	− 67	− 56
85,0	1436	726	6	5	2599	20	29
95,0	1877	679	12	2	2499	− 2	0

Trimethylkarbinol

(1) $\log \Delta v = \log 0{,}0865 - 0{,}0001717\, p$
(2) $\Delta v = 0{,}0865 - 0{,}000882\, (t - 24{,}9)$
(3) $\Delta v\, T = 25{,}77 - 0{,}00609\, p$
(4) $\Delta v\, T = 25{,}77 - 0{,}216\, (t - 24{,}9)$

t	p	$\Delta v \cdot 10^4$	(1) $\Delta \cdot 10^4$	(2) $\Delta \cdot 10^4$	$\Delta v T \cdot 10^2$	(3) $\Delta \cdot 10^2$	(4) $\Delta \cdot 10^2$
24,9	0	865			2577		
30,0	158	818	6	− 2	2478	− 3	+ 11
40,0	469	707	− 12	− 25	2213	− 78	− 38
50,0	811	614	− 14	− 30	1983	− 100	− 52
60,0	1180	540	− 2	− 15	1798	− 61	− 21
70,0	1600	467	+ 8	0	1602	0	0

Die experimentellen Daten, auf deren Grundlage die Δv-Werte abgeleitet wurden, findet man bei den Koordinaten der Schmelzkurven der einzelnen Stoffe. Man findet dort auch noch vereinzelte Δv-Werte wie z. B. für p-Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Diphenylamin und Phosphoniumchlorid.

Extrapoliert man mit Hilfe der Formeln (1), (2) und (3) die Drucke, bei denen Δv oder $\Delta v\, T$ durch den Nullwert gehen würden, so erhält man durchweg zu niedrige Werte für p und t, wie die Bestimmungen der Schmelztemperaturen durch Beobachtung des Fallgeräusches eines in der Schmelze fallenden Stabes gezeigt haben.

Aus den Bestimmungen von Δv auf der Schmelzkurve folgt ein wichtiges allgemeines Resultat: die Kompressibilität des Kristalls ist immer kleiner als die seiner Schmelze; $d_T v' \,/\, dp > d_T v'' \,/\, dp$. Ist die Wärmeausdehnung der Gewichtseinheit der Flüssigkeit größer als die des Kristalls, so ist, wenn die Volumenänderung Δv auf der Schmelzkurve mit steigender Temperatur abnimmt, die Kompressibilität der Flüssigkeit größer als die des Kristalls. Bezeichnet $(d\, \Delta v \,/\, dT)$ die Änderung von Δv auf der Schmelzkurve, so ist

1. $$\left(\frac{d\,\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_p\, \Delta v}{dT} - \frac{d_T\, \Delta v}{dp} \left(\frac{dp}{dT}\right),$$

2. $$\frac{d_p\, \Delta v}{dT} = \frac{d_p\, v'}{dT} - \frac{d_p\, v''}{dT},$$

3. $$-\frac{d_T\, \Delta v}{dp} = -\frac{d_T\, v'}{dp} + \frac{d_T\, v''}{dp}.$$

Gilt nun, wie die Erfahrung für den Druck $p = 1$ kg lehrt, die Ungleichung $d_p v' \,/\, dT > d_p v'' \,/\, dT$ und nimmt man an, daß diese Ungleichung bei steigendem Druck gültig bleibt, so folgt, da $(d\, \Delta v \,/\, dT)$ erfahrungsgemäß negativ und $dp \,/\, dT$ positiv ist, daß auf der Schmelzkurve $d_T v' \,/\, dp > d_T v'' \,/\, dp$ ist.

Um diese wichtige Ungleichung noch weiter zu stützen, wurde die isotherme Abhängigkeit der Volumenänderung bei der Kristallisation des Benzophenons bestimmt. Aus der Tabelle S. 71 ist ersichtlich, daß Δv bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck abnimmt und daß bei konstantem Druck Δv mit steigender Temperatur zunimmt. Führt man diese Regeln in die Gleichungen (2) und (3) ein, so folgen die beiden Ungleichungen

$$\frac{d_p\, v'}{dT} > \frac{d_p\, v''}{dT} \quad \text{und} \quad \frac{d_T\, v'}{dp} \gtrless \frac{d_T\, v''}{dp}.$$

Die isotherme Abhängigkeit der Volumenänderung beim Schmelzen vom Druck.

Läßt sich eine Flüssigkeit tief unterkühlen, ohne spontan zu kristallisieren, so kann die Volumenänderung beim Schmelzen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Druck bestimmt werden, indem man die Stellungen eines beweglichen, hermetisch schließenden Kolbens bei verschiedenen Drucken bestimmt; das eine Mal, während der Stoff vollständig kristallisiert ist, und das andere Mal, während der Stoff geschmolzen ist. Die Differenzen dieser Kolbenstände bei gleichen Drucken, multipliziert mit dem Querschnitt des Kolbens, geben die Volumenänderungen beim Schmelzen. Da das Benzophenon in Berührung mit Metallen leicht spontan kristallisiert, so wurden 13,80 g desselben unter Wasserabschluß im flüssigen Zustande in einem Glasgefäße in den Druckzylinder gebracht. Um den Stoff ohne Vakuolen kristallisiert zu erhalten, wurde beim Druck von 500 kg kristallisiert. Zu diesem Zweck war ins flüssige Benzophenon ein Kapillarröhrchen mit einem Kristallsplitter von Benzophenon im geschlossenen Ende des Röhrchens gebracht, an den das flüssige Benzophenon bei der Drucksteigerung gepreßt und so geimpft wurde. In dieser Weise wurden für Benzophenon die Δv-Werte bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei 0° konnten die Bestimmungen nicht über 1100 kg ausgedehnt werden, da bei weiterer Drucksteigerung bei drei verschiedenen Versuchen spontane Kristallisation eintrat.

Volumenänderungen des Benzophenons:

p kg	Δv ccm pro 1 g auf der Schmelzkurve	Δv ccm pro 1 g bei $t = 40^{\circ}$	Δv ccm pro 1 g bei $t = 0^{\circ}$
300	0,0845	0,0788	0,0603
500	0,0820	0,0750	0,0560
800	0,0780	0,0698	0,0518
1100	0,0740	0,0672	0,0502
1340	0,0720	0,0622	—
1640	0,0700	0,0584	—
1940	0,0682	0,0535	—
2240	0,0660	0,0500	—

Die Abhängigkeit der Schmelzwärme R_p vom Druck und der Temperatur.

Man kann eine Reihe verschiedener Schmelzwärmen voneinander unterscheiden, je nachdem der Druck und damit auch die Temperatur während der Schmelzung konstant erhalten werden oder sich nach gewissen Gesetzen ändern. Außerdem hat man eine Gesamtschmelzwärme bei konstantem Druck während der Schmelzung mit Einschluß der bei der Schmelzung geleisteten äußeren Arbeit, welche als Schmelzwärme schlechtweg bezeichnet wird, von der inneren Schmelzwärme, welche gleich ist jener minus der äußeren Arbeit, zu unterscheiden.

Die folgende elementare Ableitung der Fundamentalformel:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p}$$

zeigt deutlich, daß die schlechtweg als Schmelzwärme bezeichnete Wärmemenge, die mit R_p bezw. r_p bezeichnet wird, die Schmelzwärme bei konstantem Druck und folglich auch konstanter Temperatur mit Einschluß der während der Schmelzung geleisteten Arbeit bedeutet. R_p und r_p sind durch die Gleichung:

$$R_p = E r_p$$

verbunden, wo E ein konstanter Faktor ist, der das Verhältnis äquivalenter Arbeits- und Wärmemengen gibt. Dieses Verhältnis hängt von der Wahl der Arbeits- und Wärmeeinheit ab, und ist für eine Nullpunktsgrammkalorie und die Arbeit bei der Hebung von 1 kg um 1 cm gleich 43; $E = 43{,}0$, genauer 42,9.

Zur Ableitung der Fundamentalformel vollzieht man folgenden Kreisprozeß. Anfangs befindet sich die Gewichtseinheit des Stoffes als Kristall in einem Punkte der Schmelzkurve (p, T) darauf wird 1. bei konstantem Druck der Stoff bei T geschmolzen, wobei die Wärmemenge R_p zugeführt und die Arbeit $-p\,\Delta v_{p,T}$ geleistet wird, 2. wird isotherm der Druck um dp unter Arbeitsleistung $+p\,(d_T v' \,/\, dp)\,dp$ gesteigert, 3. wird bei konstantem Druck $p + dp$ um dT unter Wärmezufuhr $c'_p\,dT$ und Arbeitsleistung $-(p + dp)\,(d_p v' / dT)\,dT$ erwärmt, 4. wird bei konstantem Druck $p + dp$ unter Entziehung der Wärmemenge $-\left(R_p + (dR_p \,/\, dp)\,dp\right)$ und Leistung der Arbeit $+(p + dp)\,\Delta v_{p+dp,\,T+dT}$ kristallisiert,

5. isotherm dilatiert $-p\,(d_T v'' \,/\, dp)\, dp$ und 6. um dT abgekühlt unter Entziehung der Wärmemenge $-c_p''\, dT$ und Arbeitsleistung $+p\,(d_p v'' \,/\, dT)\, dT$.

Die Summe A der bei diesem Kreisprozeß geleisteten Arbeiten ist:

(1) $$A = -p\,\varDelta v_{p,T} + (p + dp)\,\varDelta v_{p+dp,\,T+dT} - p\left[\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right] dT + p\left[\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right] dp\,.$$

Da aber

(2) $$-\varDelta v_{p,T} + \varDelta v_{p+dp,\,T+dT} - \left[\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right] dT + \left[\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right] dp = 0\,,$$

so ist

$$A = \varDelta v\, dp.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Summe der Arbeiten bei einem reversibeln Kreisprozeß gleich der vom Stoff während des Überganges in die andere Phase aufgenommenen Wärmemenge Q_p, multipliziert mit dem Quotienten: die Temperaturänderung beim Kreisprozeß dividiert durch die absolute Temperatur, also

$$A = \frac{Q_p\, dT}{T}\,.$$

Die vom Stoff aufgenommene Wärmemenge ist R_p, infolgedessen ist

$$\varDelta v\, dp = \frac{R_p\, dT}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\varDelta v\, T}{R_p}\,.$$

Man ersieht also deutlich, daß die Größe R_p in der Fundamentalformel die Wärmemenge bezeichnet, welche der Masseneinheit des Stoffes zur Schmelzung unter konstantem Druck zuzuführen ist, während der Stoff eine äußere Arbeit leistet.

1. Die Abhängigkeit der Schmelzwärme R_p von der Temperatur bei konstant erhaltenem Druck.

Um den Quotienten $d_p R_p \,/\, dT$ zu ermitteln, vollzieht man bei konstantem beliebigem Druck p den Kreisprozeß von Person ohne irgend eine Vernachlässigung.

Nach dem ersten Hauptsatze ist bei einem Kreisprozeß bei konstant erhaltenem Druck die Summe der zu- und abgeführten Wärmemengen gleich Null, wenn die Summe der Arbeiten Null ist.

1. Wird die Masseneinheit des Stoffes beim Schmelzpunkt (T, p) unter Zufuhr der Schmelzwärme $R_{p\,T}$, wobei die Arbeit $-p\,\Delta v_{p\,T}$ geleistet wird, geschmolzen, 2. auf $T - d\,T$ unter Wärmeentziehung $-C'_p\,d\,T$ und Arbeitsleistung $+p\,(d_p v' \,/\, d\,T)\,d\,T$ abgekühlt, 3. wird bei $T - d\,T$ die Kristallisation eingeleitet, die Wärmemenge $-R_{p,\,T-d\,T}$ entzogen und die Arbeit $+p\,\Delta v_{p,\,T-d\,T}$ geleistet, und 4. erwärmt man auf T unter Wärmezufuhr $C''_p\,d\,T$ und Arbeitsleistung $-p\,(d_p v'' \,/\, d\,T)\,d\,T$.

Die Summe der Arbeiten ist gleich Null. Weil

$$(3) \qquad -\Delta v_{p\,T} + \Delta v_{p,\,T-d\,T} + \left(\frac{d_p v'}{d\,T} - \frac{d_p v''}{d\,T}\right) d\,T = 0\,,$$

so ist auch

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} & R_{p\,T} - R_{p,\,T-d\,T} - (C'_p - C''_p)\,d\,T = 0 \\ & \text{oder} \\ & \frac{d_p R_p}{d\,T} = C'_p - C''_p\,. \end{aligned} \right.$$

In dieser Gleichung bezeichnen C''_p und C'_p die spezifischen Wärmen des Kristalls und seiner Schmelze in mechanischem Maße. Mißt man die Schmelzwärme und die spezifischen Wärmen in kalorischem Maß, so ergibt sich:

$$(6) \qquad \frac{d_p r_p}{d\,T} = c'_p - c''_p\,.$$

2. Die Abhängigkeit der Schmelzwärme R_p vom Druck bei konstanter Temperatur.

Zur Ermittelung des Quotienten $d_T R_p \,/\, dp$ vollzieht man einen isothermen Kreisprozeß. Die Summe der Wärmemengen und Arbeiten ist bei einem solchen Kreisprozeß gleich Null. Die Masseneinheit des Stoffes befinde sich anfangs in einem Zustandspunkte (p, T) der Schmelzkurve. Der Druck wird 1. um dp erhöht, wobei die Wärmemenge $-T\,(d_p v' \,/\, d\,T)\,dp$ abgeleitet und die Arbeit

$p\,(d_T v' \,/\, dp)\,dp$ geleistet wird, dann wird 2. unter Wärmeentziehung $-R_{p+dp}$ und Arbeitsleistung $+(p+dp)\,\Delta v_{p+dp}$ kristallisiert, 3. wird das Kristallisierte dilatiert, wobei die Wärme $+T(d_p v''/dT)dp$ zugeführt und die Arbeit $-p\,(d_T v''\,/\,dp)\,dp$ geleistet wird, und schließlich wird unter Wärmezufuhr $+R_p$ und Arbeitsleistung $-p\,\Delta v_p$ geschmolzen. Die Summe der Wärmemengen und Arbeiten beim isothermen Kreisprozeß ist gleich Null.

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} R_{p+dp} - R_p &= +dp\,\Delta v_{p+dp} - p\,\Delta v_p + p\,\Delta v_{p+dp} \\ &\quad + p\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right)dp - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)dp. \end{aligned}\right.$$

Da nun

$$(7)\qquad -\Delta v_p + \Delta v_{p+dp} + \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right)dp = 0,$$

so folgt:

$$(8)\qquad \frac{d_T R_p}{dp} = +\Delta v_p - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right).$$

3. Die Änderung der Schmelzwärme R_p auf der Schmelzkurve.

Den Quotienten, der die Abhängigkeit von R_p bei gleichzeitiger Änderung von T und p in einer Weise, daß dabei die Schmelzkurve nicht verlassen wird, gibt, schreibt man in Klammern, um damit anzudeuten, daß die Änderung von T nicht mehr willkürlich ist, wenn die von p es ist, und umgekehrt.

$$(9)\qquad \left(\frac{d R_p}{dT}\right) = \frac{d_p R_p}{dT} + \frac{d_T R_p}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

und

$$(10)\qquad \left(\frac{d R_p}{dp}\right) = \frac{d_T R_p}{dp} + \frac{d_p R_p}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right).$$

Führt man in eine dieser Gleichungen die partiellen Differentialquotienten, welche durch die Gleichungen (4) und (8) gegeben sind, ein, so erhält man:

$$(11)\quad \left(\frac{d R_p}{dT}\right) = C_p' - C_p'' + \Delta v_p\left(\frac{dp}{dT}\right) - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

und

$$(12)\quad \left(\frac{d R_p}{dp}\right) = (C_p' - C_p'')\left(\frac{dT}{dp}\right) + \Delta v_p - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right).$$

Mißt man die Schmelzwärme und die spezifische Wärme in kalorischem Maß, so ist $R_p = 43\,r_p$ und $C_p = 43\,c_p$, und man erhält:

$$(11\,\mathrm{a})\quad \left(\frac{d\,r_p}{d\,T}\right) = c_p' - c_p'' + \frac{\Delta v_p}{43}\left(\frac{dp}{d\,T}\right) - \frac{T}{43}\left(\frac{d_p v'}{d\,T} - \frac{d_p v''}{d\,T}\right)\left(\frac{dp}{d\,T}\right),$$

$$(12\,\mathrm{a})\quad \left(\frac{d\,r_p}{d\,p}\right) = (c_p' - c_p'')\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right) + \frac{\Delta v_p}{43} - \frac{T}{43}\left(\frac{d_p v'}{d\,T} - \frac{d_p v''}{d\,T}\right).$$

Diese Gleichungen sind mit den von R. Clausius und M. Planck abgeleiteten identisch. R. Clausius[1]) fand:

$$(13)\quad \left(\frac{d\,r_p}{d\,T}\right) = c' - c'' + \frac{r_p}{T},$$

wo

$$(14)\quad c' = c_p' - T\frac{d_p v'}{d\,T}\left(\frac{dp}{d\,T}\right) \text{ und } c'' = c_p'' - T\,\frac{d_p v''}{d\,T}\left(\frac{dp}{d\,T}\right)$$

und

$$(15)\quad \frac{r_p}{T} = \frac{\Delta v_p}{43}\left(\frac{dp}{d\,T}\right).$$

Führt man die Gleichungen (14) und (15) in die Gleichung (13) ein, so erhält man die Gleichung (11 a).

M. Planck[2]) entwickelte die Gleichung:

$$(16)\quad \left(\frac{d\,r_p}{d\,T}\right) = c_p' - c_p'' + \frac{r_p}{T} - \frac{r_p}{\Delta v}\left(\frac{d_p v'}{d\,T} - \frac{d_p v''}{d\,T}\right).$$

Führt man hier die Gleichung (15) und den Wert von $r/\Delta v$ aus (15) ein, so erhält man wieder die Gleichung (12). Die Gleichungen (11), (13) und (16) sind also identisch.

Man kann zu einer der Gleichungen (11), (13) oder (16) noch auf anderem Wege gelangen, wobei die Beziehung von R_p zur inneren Schmelzwärme, der Differenz ΔU der inneren Energien U' und U'' im Flüssigkeits- und Kristallzustande deutlich hervortritt.

Bezeichnet U den Energieinhalt der Masseneinheit des Stoffes, gemessen in mechanischem Maße, so gibt die mechanische Wärmetheorie die Gleichungen:

$$(17)\quad \frac{d_p U'}{d\,T} = C_p' - p\,\frac{d_p v'}{d\,T} \text{ und } \frac{d_p U''}{d\,T} = C_p'' - p\,\frac{d_p v''}{d\,T}$$

und

[1]) Clausius, Die Mechanische Wärmetheorie. S. 130 u. 168, 1876.
[2]) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. S. 138, 1897.

(18) $\frac{d_T U'}{dp} = -T\frac{d_p v'}{dT} - p\frac{d_T v'}{dp}$ und $\frac{d_T U''}{dp} = -T\frac{d_p v''}{dT} - p\frac{d_T v''}{dp}$;

ferner ist

(19) $$\Delta U = R_p - p\,\Delta v.$$

Aus den Gleichungen (17) folgt:

$$\frac{d_p U'}{dT} - \frac{d_p U''}{dT} = C'_p - C''_p - p\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right),$$

und differenziert man (19) bei konstantem Druck nach T, so erhält man

$$\frac{d_p \Delta U}{dT} = \frac{d_p R_p}{dT} - p\frac{d_p \Delta v}{dT},$$

und da

$$\frac{d_p U'}{dT} - \frac{d_p U''}{dT} = \frac{d_p \Delta U}{dT},$$

so folgt

(20) $$\frac{d_p R_p}{dT} = C'_p - C''_p,$$

denn

$$\frac{d_p \Delta v}{dT} - \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) = 0.$$

Aus den Gleichungen (18) folgt:

$$\frac{d_T U'}{dp} - \frac{d_T U''}{dp} = -T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) - p\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right),$$

und differenziert man (19) bei konstanter Temperatur nach p, so erhält man

$$\frac{d_T \Delta U}{dp} = \frac{d_T R_p}{dp} - p\frac{d_T \Delta v}{dp} - \Delta v.$$

Verbindet man die beiden letzten Gleichungen und berücksichtigt man, daß

$$\frac{d_T \Delta v}{dp} - \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right) = 0,$$

so folgt:

(21) $$\frac{d_T R_p}{dp} = \Delta v - T\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right).$$

Die Gleichungen (20) und (21) sind mit den Gleichungen (4) und (8) identisch. Durch Einführung derselben in die Gleichung (9) erhält man wieder die Gleichung (11).

Die Änderung der Schmelzwärme R_p auf den Schmelzkurven in speziellen Fällen.

Die Größen, welche in die Gleichungen (11) und (12) eingehen, sind in ihrer Abhängigkeit vom Druck wenig bekannt. Außerdem sind die Bestimmungen der kleinen Größen c_p'' und $d_p v'' / d T$ besonders in der Nähe der Schmelzkurve unsicher, infolgedessen können die Gleichungen (11) und (12) nur zu einer Schätzung der Änderung der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve benutzt werden. Um so wichtiger war es, die Größen der Schmelzwärmen direkt bei verschiedenen Temperaturen auf den Schmelzkurven zu bestimmen. Aus diesen Bestimmungen folgen direkte Werte von $(d R_p / d T)$, die man in einigen Fällen mit den Forderungen jener Gleichungen vergleichen kann.

Ebenso wie es für die Änderungen von Δv auf der Schmelzkurve unwahrscheinlich ist, daß dieselben einem allgemein gültigen, einfachen Gesetze unterliegen, ist es unwahrscheinlich, daß solche Gesetze für die Änderung von R_p auf der Schmelzkurve existieren. Immerhin aber könnten wie dort so auch hier die Änderungen von R_p durch einige einfachere Gesetze, wenn auch nur in erster Annäherung, und dazu nur für gewisse Teile der Schmelzkurve wiedergegeben werden.

Faßt man alles, was bisher über die Änderung von R_p auf den Schmelzkurven bekannt geworden ist, zusammen, so ist es wahrscheinlich, daß sich die Änderungen von R_p innerhalb der Grenzen zweier Gesetze bewegen, diese Gesetze sind:

$$R_p = \text{konst.} \quad \text{und} \quad \frac{R_p}{T} = \text{konst.}$$

Dem Gesetze $R_p = \text{konst.}$ würde nach Gleichung (11), da dann $(d R_p / d T) = 0$ ist, die Gleichung:

$$C_p' - C_p'' + \left[\Delta v_p - T\left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right)\right] \frac{d p}{d T} = 0$$

entsprechen. Dem Gesetze $R_p / T = \text{konst.}$ würde für den Fall, daß:

$$c_p' - c_p'' = \text{konst.} = \frac{R_p}{T}$$

das Gesetz:

$$\Delta v_p = T\left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right)$$

entsprechen.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen über die Änderung der Größen, welche nach Gleichung (11) die Änderung der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve bestimmen, scheint es sehr

wenig wahrscheinlich, daß (dR_p/dT) auf einem größeren Stück der Schmelzkurve erhebliche negative Werte haben kann. Denn $c_p' - c_p''$ ist erfahrungsgemäß durchweg positiv beim Druck $p = 1$ kg. Die Abnahme dieser Differenz mit steigendem Druck wird durch die Gleichung:

$$\frac{d_T c_p'}{dp} - \frac{d_T c_p''}{dp} = -T\left(\frac{d_p^2 v'}{dT^2} - \frac{d_p^2 v''}{dT^2}\right)$$

bestimmt; da $d_p^2 v'/dT^2 > d_p^2 v''/dT^2$ zu setzen ist, so wird die Differenz $c_p' - c_p''$ bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck etwas abnehmen, dagegen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur etwas zunehmen. Eine Schätzung lehrt, daß bis zu Drucken und Temperaturen, bei denen Δv auf der Schmelzkurve durch Null gehen würde, die Differenz $c_p' - c_p''$ ihr Vorzeichen nicht gut ändern kann.

Wie $c_p' - c_p''$ als eine durchweg positive Größe auf der Schmelzkurve zu betrachten ist, ist es mit Sicherheit auch $\Delta v(dp/dT)$ oder R_p/T.

Es bleibt also nur die negative Größe $T(d_p v'/dT - d_p v''/dT)$ (dp/dT) übrig, welche zu einer Abnahme der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve führen könnte. Zwar wächst (dp/dT) auf der Schmelzkurve mit steigender Temperatur stark und geht im Maximalpunkte der Schmelzkurve durch $+\infty$ zu $-\infty$, dafür wird aber auch aller Wahrscheinlichkeit nach die Differenz $d_p v'/dT - d_p v''/dT$ anfänglich bei steigendem Druck schnell abnehmen und, wenn Δv durch den Nullwert geht, ebenfalls durch den Nullwert gehen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß auf den meisten Schmelzkurven von 1—2000 kg die Schmelzwärmen sich sehr wenig ändern, daß also für diese Stücke der Schmelzkurven die Gleichung $R_p =$ konst. gilt, ferner hat die Erfahrung gezeigt, z. B. beim Benzol und Dimethylkarbinol, daß R_p bei Drucken über 2000 kg die Neigung zum Wachsen hat. Das wäre wohl so zu deuten, daß bei höheren Drucken $(d_p v'/dT - d_p v''/dT) dp/dT$ schneller abnimmt, als $\Delta v_p (dp/dT)$ wächst.

Die Resultate der indirekten Bestimmung der Schmelzwärmen R_p auf der Schmelzkurve.

Die Werte der indirekt bestimmten Schmelzwärmen findet man bei den einzelnen Stoffen, hier sollen die allgemeinen Resultate hervorgehoben werden.

Vor allem wurden erhebliche Abnahmen der Schmelzwärmen bei steigendem Druck auf den Schmelzkurven überhaupt nicht konstatiert. Beim Naphtalin ergab sich eine plötzliche Abnahme der Schmelzwärme r_p von 5 Proz. zwischen 100° und 110°, welche durch eine ebensolche Abnahme der Δv-Werte, mit deren Hilfe die r_p-Werte berechnet wurden, bedingt ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Abnahme darauf zurückzuführen ist, daß die Anfangs- und Enddrucke bei der Kristallisation und Schmelzung zu nahe den Schmelzdrucken lagen, und daß dadurch ein Teil des Stoffes bei der Kristallisation bei höheren Drucken — über 600 kg — flüssig blieb, wodurch Δv zu klein ausfallen würde.

Beim Benzol sind die Schmelzwärmen von 5—66° bis auf 2 Proz. unveränderlich und wachsen dann mit steigender Temperatur merklich.

Beim Phosphor, Dimethyläthylkarbinol, Trimethylkarbinol, Äthylenbromid und Urethan sind die Änderungen der Schmelzwärmen für ein Temperaturintervall von gegen 40° im Mittel kleiner als 2 Proz.

Beim Benzophenon und beim p-Xylol wurde ein deutliches Ansteigen der Schmelzwärme mit der Temperatur bemerkt; für ein Temperaturintervall von 47° steigt beim Benzophenon die Schmelzwärme um 8 Proz. und beim p-Xylol um 9 Proz. für 37° Temperatursteigerung.

Es ergibt sich, daß, während die Δv-Werte auf den untersuchten Stücken der Schmelzkurven erheblich abnehmen, die Schmelzwärmen entweder unverändert bleiben oder etwas zunehmen. Es lehrt also die direkte Erfahrung, daß die Δv- und r_p-Werte sich auf den Schmelzkurven nicht so ändern, daß man ein Recht hat zu vermuten, daß beide in einem Punkt der Schmelzkurve durch den Nullwert gehen.

Für einige Stoffe sind außer der Änderung der Schmelzwärmen noch alle Größen der Gleichung (11) durch direkte Bestimmungen für den Druck $p = 1$ kg bekannt. Es ist aber zu beachten, daß in die Gleichung (11) in drei Glieder Größen eingehen, welche die Beobachtung als Differenzen von Differenzen ergibt, es häufen sich also in den Summen die Beobachtungsfehler. Beim Naphtalin und Benzol sind die berechneten (dr_p/dT) viel größer als die gefundenen. Berücksichtigt man aber, daß sich die Differenzen $c_p' - c_p''$ nicht auf den Schmelzpunkt beziehen,

sondern c'_p auf ein Temperaturintervall oberhalb des Schmelzpunktes und c''_p auf ein um 20—30° unterhalb des Schmelzpunktes liegendes Temperaturintervall sich bezieht, so ergibt sich, daß $c'_p - c''_p$ aller Wahrscheinlichkeit nach bei diesen Stoffen, mit Ausnahme des Benzophenons, zu groß ist. Bei Stoffen, die sich nicht erheblich unterkühlen lassen, stehen der genauen Bestimmung von $c'_p - c''_p$ für die Temperatur des Schmelzpunktes nicht überwundene Hindernisse entgegen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß dr_p/dT „gefunden" aus Bestimmungen für ein weites Druckintervall abgeleitet wurde, während dr_p/dT „berechnet" für den Druck $p = 1$ kg gilt.

	$+(c'_p - c''_p)$	$+\frac{r}{T}$	$-\frac{T}{43}\frac{dp}{dT}\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right)$	$\left(\frac{d r_p}{d T}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\frac{d r_p}{d T}\right)_{\text{gef.}}$
Benzophenon	0,098	0,073	0,153	+ 0,018	+ 0,020
Phosphor	0,025	0,016	0,023	+ 0,018	+ 0,005
Naphtalin	0,083	0,101	0,099	+ 0,085	± 0,002
Benzol	0,078	0,109	0,105	+ 0,082	± 0,002

Man hat versucht, noch auf einem anderen Wege die Änderung der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve zu bestimmen. Bedeutet Δt_p die Gefrierpunktserniedrigung beim Drucke p, c die Konzentration der Lösung, A_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels durch eine semipermeabele Wand unter dem äußeren Druck p in die Lösung von der Konzentration 1, so ist nach van't Hoff unter Berücksichtigung des äußeren Druckes p:

$$\Delta t_p = c A_p \frac{T_p}{r_p}.$$

Aus dieser Gleichung könnte man, wenn für eine Lösung der bestimmten Konzentration c die Gefrierpunktserniedrigungen Δt_p für verschiedene Drucke der Schmelzkurve bestimmt würden, die Änderung von r_p auf der Schmelzkurve ableiten. Doch ist hierzu zu bemerken, daß erstens die Abhängigkeit von A_p vom Druck bekannt, und zweitens die Konzentration der Lösung c eine bestimmte unveränderliche sein müßte. Bei dem Versuch G. A. Hulletts[1]) in dieser Richtung ist die erste Frage offen gelassen, und die zweite Bedingung nicht genügend erfüllt worden; ohne Anwendung von Rührvorrichtungen in dem kristallisierenden oder schmelzenden Stoff kann man wie beim Drucke $p = 1$ auch bei

[1]) G. A. Hullett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, S. 629, 1899.

höheren Drucken zu keiner scharfen Bestimmung des Verhältnisses $\Delta t_p / c$ kommen. **Hullett** erhielt ein jedenfalls nicht haltbares Resultat, er fand, daß die Schmelzwärme des Benzols um 3,5 cal. pro 10°, also um 12 Proz. und die des p-Toluidins ebenfalls um 2,7 cal. pro 10° auf der Schmelzkurve abnimmt. Über die Lage der Schmelzkurven von Lösungen verschiedener Konzentration findet man auf S. 18 u. 19 einige Angaben.

Die Form der Schmelzkurven.

1. Sind die Regeln, nach denen sich die Volumenänderungen und Schmelzwärmen auf den Schmelzkurven mit dem Druck oder der Temperatur ändern, bekannt, so wird die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p}$$

integrabel. Für die Schmelzwärme R_p in Zustandspunkten der Schmelzkurve wollen wir in Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen annehmen, daß sie sich auf der Schmelzkurve nicht ändert, daß also

$$\left(\frac{d R_p}{d T}\right) = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d R_p}{d p}\right) = 0\,^{1)}$$

sind.

Betreffs der Abhängigkeit der Volumenänderungen auf der Schmelzkurve sind auf Grundlage der mitgeteilten Bestimmungen verschiedene Regeln möglich, die Entscheidung darüber, welche derselben den Vorzug vor den anderen verdient, ist zum Teil nicht möglich. Es scheint wahrscheinlich, daß keine der Regeln ausschließliche Gültigkeit besitzt, sondern daß jeder von ihnen ihr eigenes Intervall, in dem sie den anderen vorzuziehen ist, zukommt. Folgende Gesetze für Δv geben mit fast denselben prozentischen Abweichungen die Bestimmungen von Δv wieder:

(1a) $$\Delta v = \alpha - \beta\,(T - T_0),$$

(2a) $$\Delta v\, T = A - B\,(T - T_0),$$

(3a) $$\Delta v\, T = A_1 - B_1 p.$$

[1]) Wo es nicht aus dem Text hervorgeht, daß sich die Quotienten nur auf Zustandspunkte der Schmelzkurven beziehen, werden dieselben, um sie als solche zu bezeichnen, eingeklammert.

Die Koeffizienten α, β; A, B und A_1 und B_1 sind, wenn T und p sich auf der Schmelzkurve ändern, unveränderlich. Integriert man nach Einführung dieser drei Gleichungen in die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung unter der Voraussetzung, daß

$$\left(\frac{d R_p}{d T}\right) = 0$$

und unter Berücksichtigung, daß wenn $p = 0$, $T = T_0$ wird, so erhält man die den Gesetzen (1a), (2a) und (3a) entsprechenden Integralgleichungen (1b), (2b) und (3b)

$$\text{(1b)} \qquad p = \frac{R_p}{\alpha + \beta T_0}\left[\log \frac{T}{T_0} - \log \frac{\alpha - \beta (T - T_0)}{\alpha}\right],$$

$$\text{(2b)} \qquad p = -\frac{R_p}{B} \log \frac{A - B(T - T_0)}{A},$$

$$\text{(3b)} \qquad T - T_0 = \frac{A_1}{R_p} p + \frac{B_1}{2 R_p} p^2.$$

Die Gleichung (3b) ist dieselbe, die der Verfasser als Interpolationsgleichung in der Form $T = T_0 + ap - bp^2$ zur Darstellung der meisten bisher durchmessenen Schmelzkurvenstücke angewandt hat, sie gewinnt jetzt noch eine andere Bedeutung. In der Form

$$T - T_0 = \frac{\Delta v T}{R_p} p - \frac{1}{2 R_p}\left(\frac{d(\Delta v T)}{d p}\right) p^2$$

kann sie bei der Behandlung verschiedener Fragen zur Anwendung kommen. Die Schmelzkurve des Benzols gibt sie in sehr befriedigender Weise wieder, wenn die beim Druck $p = 1$ kg bestimmten R_p- und Δv-Werte und der Wert für $d(\Delta v T)/dp$ eingeführt werden, bei den anderen Stoffen ist bei ähnlicher Konstantenbestimmung der Anschluß an die Erfahrung weniger gut. Es folgen für sechs untersuchte Schmelzkurven die mit Hilfe der Konstanten A_1 und B_1, sowie mit Hilfe der Formeln $\Delta v T = A_1 - B_1 p$ und der kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärmen berechneten Konstanten a und b. Neben diesen Werten sind unter a und b „gefunden", die Konstanten aus den Interpolationsformeln: $T - T_0 = ap - bp^2$ verzeichnet.

	A_1	B_1	Schmelzwärme in g-cal.
Benzol	$\Delta v T = 36{,}5$	$- 0{,}00550\, p$	30,4
Naphtalin	$\Delta v T = 51{,}3$	$- 0{,}00456\, p$	35,6

	A_1	B_1	Schmelzwärme in g-cal.
Phosphor	$\Delta v\,T =$ 6,08	$- 0{,}00026\,p$	5,0
Dimethyläthylkarbinol	$\Delta v\,T =$ 11,41	$- 0{,}00308\,p$	12,0
Benzophenon	$\Delta v\,T =$ 28,35	$- 0{,}00178\,p$	23,4
Trimethylkarbinol	$\Delta v\,T =$ 25,77	$- 0{,}00609\,p$	17,6 berechn.

	berechnet $a \cdot 10^4$	gefunden $a \cdot 10^4$	berechnet $-b \cdot 10^8$	gefunden $-b \cdot 10^8$
Benzol	279	283	210	198
Naphtalin	336	351	149	111
Phosphor	283	275	60	50
Dimethyläthylkarbinol	221	220	290	260
Benzophenon	282	276	88	136
Trimethylkarbinol	340	340	411	372

Die mittlere Abweichung der Quotienten a „berechnet" und „gefunden" beträgt nur 2 Proz. ihres Wertes, während die der kleinen Quotienten b größer ist; immerhin ist auch hier, besonders wenn man vom Naphtalin, bei dem $\left(d\,(\Delta v\,T) / dp\right)$ wahrscheinlich zu groß ausgefallen ist, weil bei der Bestimmung von Δv die Anfangs- und Enddrucke zu nahe dem Schmelzdrucke gewählt wurden, und vom Benzophenon, bei dem die Voraussetzung, daß $(d\,R_p / d\,T) = 0$ ist, nicht eintrifft, absieht, die Übereinstimmung eine genügende. Die direkte Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurven und die Berechnung ihrer Koordinaten aus der Schmelzwärme beim Druck $p = 1$, der Volumenänderung beim selben Druck und der Änderung der Volumenänderung auf der Schmelzkurve führen also zu fast identischen Formeln für den Verlauf der Schmelzkurven.

Die Krümmung der Schmelzkurven.

Den die Krümmung der Schmelzkurven bestimmenden zweiten Differentialquotienten kann man noch auf anderem Wege, ohne Kenntnis der Integralform der Schmelzkurve, berechnen. Gelten die beiden Regeln

$$\left(\frac{d\,R_p}{d\,T}\right) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta v = \alpha - \beta\,(T - T_0),$$

so erhält man für den zweiten Differentialqu- fachen Ausdruck.

Differenziert man die Gleichung

$$\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right) = \frac{\Delta v\, T}{R_p},$$

so erhält man:

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 T}{d p^2} = \dfrac{\Delta v}{R_p}\left(\dfrac{d\,T}{d\,p}\right) + \dfrac{T}{R_p}\left(\dfrac{d_p \Delta v}{d\,T}\left(\dfrac{d\,T}{d\,p}\right) + \dfrac{d_T \Delta v}{d\,p}\right) \\ \qquad - \dfrac{\Delta v\, T}{R^2_p}\left(\dfrac{d_p R_p}{d\,T}\left(\dfrac{d\,T}{d\,p}\right) + \dfrac{d_T R_p}{d\,p}\right). \end{cases}$$

Ist der Voraussetzung gemäß

$$(2)\qquad \left(\frac{d\,R_p}{d\,T}\right) = \frac{d_p R_p}{d\,T}\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right) + \frac{d_T R_p}{d\,p} = 0$$

und

$$(3)\qquad \left(\frac{d\,\Delta v}{d\,T}\right) = \frac{d_T \Delta v}{d\,p}\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right) + \frac{d_p \Delta v}{d\,T} = \beta,$$

und berücksichtigt man, daß

$$\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right)\left[\frac{d_T \Delta v}{d\,p}\left(\frac{d p}{d T}\right) + \frac{d_p \Delta v}{d\,T}\right] = \frac{d_p \Delta v}{d\,T}\left(\frac{d T}{d p}\right) + \frac{d_T \Delta v}{d\,p},$$

so folgt

$$(4)\qquad \frac{d^2 T}{d p^2} = \frac{1}{R_p}\left(\frac{d T}{d p}\right)[\Delta v + \beta T],$$

und in analoger Weise

$$(5)\qquad \frac{d^2 p}{d T^2} = -\frac{1}{\Delta v\, T}\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)[\Delta v + \beta T].$$

Setzt man in Gleichung (4) die für den Schmelzpunkt T_0 geltenden Werte ein, so erhält man die unter $d^2 T / d p^2$ „berechnet" verzeichneten Werte, welche mit denen unter (2b), entnommen den Interpolationsformeln, zum Teil verzüglich übereinstimmen.

	r_{T_0}	$\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right)_0$	Δv_0	T_0	$-\beta \times 10^5$	$-\frac{d^2 \cdot T}{d p^2} \times 10^8$ ber.	$-2\,b \times 10^8$
Benzol	30,1	0,0283	0,1307	278,4	108	372	396
Naphtalin	35,6	0,0351	0,1458	353,1	69	223	222
Dimethyläthylkarbinol	12,6	0,0220	0,0455	264,5	81	512	520
Phosphor	5,04	0,0280	0,0191	316,9	8	67	153
Schwefel (Umwandl.)	3,16	0,0371	0,0139	368,4	0	−508	−426
Benzophenon	23,4	0,0276	0,0883	321	44	145	272
Trimethylkarbinol	17,6	0,0340	0,0865	298	88	789	744

Krümmt sich die Gleichgewichtskurve zur Druckachse, oder ist $d^2 T / dp^2$ negativ, so muß, wie aus (4) ersichtlich, $(\Delta v + \beta T)$ negativ, also β oder $(d \Delta v / d T)$ negativ sein. Diese Beziehungen treffen auf allen Schmelzkurven, für die $(d \Delta v / d T)$ bestimmt wurde, ein.

Solange das Gesetz $R_p =$ konst. gilt, kann man aus der Krümmung der Schmelzkurve Schlüsse auf die Größe von $(d \Delta v / d T)$ ziehen. Verläuft die Schmelzkurve ein längeres Stück geradlinig, ist also $d T / dp =$ konst., so ist $d^2 T / dp^2 = 0$, weil $\Delta v + (d \Delta v / d T) T = 0$ und $\Delta v T =$ konst. sind.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß alle Schmelzkurven sich zur Druckachse krümmen, wenn auch bei einigen Stoffen der die Größe der Krümmung bestimmende Wert $d^2 T / dp^2$ sehr klein ist.

Bei einigen Umwandlungskurven, wie bei der Umwandlungskurve des Schwefels, bei der einen Umwandlungskurve des Ammoniumnitrats und bei zwei Umwandlungskurven des Methylenjodids findet sich dagegen die entgegengesetzte Krümmung, $d^2 T / dp^2$ ist positiv, weil hier $\left(\Delta v + (d \Delta v / d T) T\right)$ einen positiven Wert besitzt. Beim Schwefel ist $(d \Delta v / d T) = 0$, infolgedessen läßt sich die Umwandlungskurve des Schwefels durch eine besonders einfache Gleichung wiedergeben, worüber beim Schwefel nachzulesen ist.

Die adiabatischen Druckkoeffizienten und die Richtung der Schmelzkurve.

Wird der Druck auf einem Stoff plötzlich erhöht, so ändert sich die Temperatur des Stoffes. Die Temperaturänderung pro Druckeinheit ist der adiabatische Druckkoeffizient, der für den Stoff im flüssigen Zustande mit $d_s T' / dp$ und im kristallisierten Zustande mit $d_s T'' / dp$ bezeichnet wird. Sind diese Koeffizienten für verschiedene Drucke bekannt, so ist damit auch die Lage der adiabatischen Kurven der Flüssigkeit und des Kristalls gegeben.

Es entsteht die Frage, wie die adiabatischen Kurven zur Schmelzkurve liegen, und was für sekundäre Druckänderungen bei einer plötzlichen adiabatischen Druckänderung auf einem

Gemenge von Flüssigkeit und Kristallen, das sich in einem Zustandspunkte der Schmelzkurve befindet, eintreten werden.

Schmilzt der Stoff unter Volumenvergrößerung (Δv positiv), so wird, wenn $d_s T' / dp$ und $d_s T'' / dp$ größer sind als dT / dp (die Änderung der Schmelztemperatur pro Druckeinheit), einer plötzlichen Drucksteigerung eine schnelle sekundäre Drucksteigerung folgen, da dann ein Teil des Kristallisierten unter Volumenvergrößerung momentan schmelzen wird, weil die zur Schmelzung notwendige Wärme durch die Druckänderung in dem Kristallisierten disponibel geworden ist.

Schmilzt dagegen der Stoff unter Volumenverminderung (Δv negativ), so wird, wenn $d_s T' / dp$ und $d_s T'' / dp$ kleiner sind als dT / dp, das heißt größere negative Werte als dT / dp haben, nach der plötzlichen Druckänderung ein Teil der Flüssigkeit unter Volumenzunahme, also unter sekundärer Drucksteigerung, kristallisieren, wobei durch die frei werdende Kristallisationswärme die Temperatur zu der dem Drucke entsprechenden Schmelztemperatur steigt.

Bei plötzlichen Druckänderungen bis zu 500 kg im Intervall von 1—3000 kg wurden plötzliche sekundäre Druckänderungen (Zuckungen des Manometerzeigers) in der Richtung der vorhergegangenen plötzlichen Drucksteigerung bei keinem der Stoffe, deren Schmelzkurven bestimmt wurden, bemerkt, weder bei Stoffen, deren Δv positiv noch solchen deren Δv negativ ist. Es hätten solche Zuckungen, wie eine Schätzung zeigt, 20 kg betragen müssen, der Wahrnehmung also nicht entgehen können, wenn bei einer adiabatischen Druckänderung von 500 kg der adiabatische Quotient $d_s T'' / dp$ bei negativem Δv um 10 Proz. größer als dT / dp und bei positivem Δv der Quotient $d_s T' / dp$ um 10 Proz. kleiner als dT / dp gewesen wäre.

Die Tatsache, daß die sekundären Druckänderungen nach einer plötzlichen Druckänderung immer in einer Richtung verlaufen, die diesen Änderungen entgegengesetzt ist, lehrt, daß bis zu Drucken von 3000 kg

(1) $$\frac{d_s T'}{dp} < \frac{dT}{dp},$$

wenn Δv positiv und

$$\frac{d_s T'}{dp} > \frac{dT}{dp},$$

wenn Δv negativ ist.

Diese Beziehungen können auch noch einer anderen Prüfung unterworfen werden, da für den Druck $p = 1$ kg die Ausdehnungen pro Gewichtseinheit, die spezifischen Wärmen, sowie die Werte $\Delta v / r_p$ bei einigen Stoffen direkt bestimmt sind.

Bekanntlich gelten die Gleichungen:

$$(2) \quad \frac{d_s T'}{dp} = \frac{T}{c'_p} \frac{d_p v'}{d T}; \quad \frac{d_s T''}{dp} = \frac{T}{c''_p} \frac{d_p v''}{d T} \quad \text{und} \quad \frac{d T}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}.$$

In folgender Tabelle findet man die Werte

$$\frac{\Delta v}{r_p}, \ \frac{1}{c'_p} \frac{d_p v'}{d T} \quad \text{und} \quad \frac{1}{c''_p} \frac{d_p v''}{d T}$$

für einige Stoffe verzeichnet. Man ersieht, daß fast ohne Ausnahme gilt:

$$(3) \qquad \frac{\Delta v}{r_p} > \frac{1}{c'_p} \frac{d_p v'}{d T} > \frac{1}{c''_p} \frac{d_p v''}{d T} \quad \text{für } \Delta v \ +$$

und

$$(4) \qquad \frac{1}{c''_p} \frac{d_p v''}{d T} > \frac{1}{c'_p} \frac{d_p v'}{d T} > \frac{\Delta v}{r_p} \quad \text{für } \Delta v \ -,$$

woraus dann folgt

$$(5) \qquad \frac{dT}{dp} > \frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T'}{dp} \quad \text{für } \Delta v \ +$$

und

$$(6) \qquad \frac{d_s T''}{dp} > \frac{d_s T'}{dp} > \frac{d T}{dp} \quad \text{für } \Delta v \ -.$$

Nur beim Kalium findet man eine Ausnahme, welche aber durch einen Fehler in der Bestimmung der spezifischen Wärme bedingt sein kann, und beim Jodsilber sind alle Werte unsicher, da dieselben auf Grundlage der Beobachtungen von **Rodwell** abgeleitet sind, derselbe aber nicht kubische, sondern lineare Ausdehnungskoeffizienten bestimmt hat.

Gelten die Beziehungen (5) und (6), so werden die sekundären Druckänderungen nach plötzlichen Druckänderungen im Gemenge von Kristallen und ihrer Schmelze, das sich anfangs in einem Zustandspunkt der Schmelzkurve befand, mit einer Geschwindigkeit verlaufen, die wesentlich von der Geschwindigkeit des Wärmeflusses aus der Mischung von Kristallen und ihrer Schmelze abhängt, und der Druck wird bei konstanter Badtemperatur durch Kristallisation (5) respektive durch Schmelzung (6) auf die Schmelzkurve hin sinken.

Nähert man sich dem Maximum der Schmelzkurve, so wird schließlich im Maximum $dT/dp = 0$, und da die adiabatischen Druckkoeffizienten, wenn Δv positiv ist, durchweg positiv sind, so muß auf dem steigenden Stück der Schmelzkurve zwischen 3000 kg und dem Druck des maximalen Schmelzpunktes in gewissen Zustandspunkten der Schmelzkurve zuerst $d_s T'/dp$ und dann $d_s T''/dp$ gleich dT/dp werden, in diesen beiden Zustandspunkten gelten die Gleichungen:

$$(7) \qquad \frac{d_s T'}{dp} = \frac{dT}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d_s T''}{dp} = \frac{dT}{dp}$$

oder

$$(8) \qquad \frac{\frac{d_p v'}{dT}}{c_p'} = \frac{\Delta v}{r_p} \quad \text{und} \quad \frac{\frac{d_p v''}{dT}}{c_p''} = \frac{\Delta v}{r_p}.$$

Oberhalb der Drucke, für die diese Gleichungen gelten, bis zum maximalen Schmelzpunkt gilt dann die Beziehung

$$\frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T''}{dp} > \frac{dT}{dp}.$$

In diesem Druckintervall müssen schnelle sekundäre Druckänderungen, die mit den adiabatischen Druckänderungen gleichgerichtet sind,

	$\frac{\Delta v}{r_p}$	$\frac{1}{c'_p}\frac{d_p v'}{dT}$	$\frac{1}{c''_p}\frac{d_p v''}{dT}$	Δv
Benzol	0,00425	0,00307	0,00241	0,1304
Naphtalin	0,00419	0,00174	0,00104	0,1454
Benzophenon	0,00377	0,00208	0,00063	0,0883
Paratoluidin	0,00223	0,00107	0,00083	0,087
Phosphor	0,00380	0,00145	0,00117	0,019
α-Nitronaphtalin	0,00356	0,00127	0,00076	0,090
Kalium	0,00185	0,00144	0,0166	0,029
Zinn	0,000275	0,000245	0,000167	0,0039
Blei	0,00055	0,000281	0,000244	0,0030
Wasser	−0,00126	von kleinem — zu großen + mit steigendem Druck	+0,00034	−0,108
Jodsilber, Umwandlung	−0,00021?	+ 0,00023?	−0,000031?	−0,0014?
Ammoniumnitrat Umwandlungspunkte 32°	+0,0070	0,00027	0,00023	+0,019
Ammoniumnitrat Umwandlungspunkte 85°	−0,0026	0,00028	0,00033	−0,0085

eintreten. Da aber hier Δv kleine Werte hat, während die Werte von r_p erheblich sind, so können diese sekundären Änderungen nur unerhebliche Werte besitzen.

Man hätte hier eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, daß jeder Änderung eines Parameters, der den Zustand des Stoffes bestimmt, eine Änderung dieses Parameters im entgegengesetzten Sinne folgt. Die allgemeine Regel ist ohne Einschränkung gültig, wenn der Parameter so geändert wird, daß das Gleichgewicht nicht gestört wird.

Die Koordinaten des maximalen Schmelzpunktes.

Die bis zu Drucken von 3000 kg durchmessenen Stücke der Schmelzkurven lassen sich fast alle mit genügender Annäherung durch Formeln der Form $t_p = t_{p=0} + ap - bp^2$ darstellen; aus diesen Formeln folgt für die Koordinaten des maximalen Schmelzpunktes $p_{max.} = a / 2b$, und nach Einführung des Wertes $p_{max.}$ in die Formel folgt auch die Temperatur des maximalen Schmelzpunktes t_{max}.

Es entsteht aber die Frage, ob jene Extrapolation auch berechtigt ist?

Wenn $\Delta v T = A_1 - B_1 p$ ist, wenn also die Volumenänderung bei der Schmelzung in Zustandspunkten der Schmelzkurve multipliziert mit der absoluten Temperatur des Zustandspunktes proportional dem steigenden Schmelzdruck abnimmt, während die Schmelzwärme R_p auf der Schmelzkurve konstant ist, so ist das Integral der Gleichung: $dT / dp = \Delta v T / R_p$

$$T_p - T_{p=0} = \frac{A_1}{R_p} p - \frac{B_1}{2 R_p} p^2$$

oder

$$T_p - T_{p=0} = \frac{\Delta v T}{R_p} p - \frac{1}{2 R_p} \frac{d(\Delta v T)}{dp} p^2 .$$

Gelten jene beiden Gesetze für die Änderungen von R_p und Δv auf der Schmelzkurve ganz allgemein, so ist die Extrapolation mit Hilfe der Formel $t_p = t_{p=0} + ap - bp^2$, welche dann eine

rationell begründete wäre, vollkommen berechtigt und die extrapolierten Werte würden mit großer Annäherung richtig sein.

Nun sind aber jene beiden Gesetze nur bis gegen 2500 kg geprüft worden. Beim Benzol, bei dem sich die Messungen von Δv bis zu 3270 kg auf der Schmelzkurve erstrecken, ergab sich, daß zwischen 2000—3000 kg $(\Delta v T)$ mit steigendem Druck auf der Schmelzkurve bedeutend langsamer abnimmt als bis zu 2000 kg. Diese Verlangsamung der Abnahme von $(\Delta v T)$ war beim Phosphoniumchlorid schon im Druckintervall von 50 bis 1200 kg deutlich merkbar. Auf einer graphischen Darstellung der Produkte $(\Delta v T)$ ersieht man, daß ganz allgemein $(\Delta v T)$ sich nicht durch gerade Linien in Abhängigkeit vom Druck darstellen läßt, sondern daß mit steigendem Druck im allgemeinen die Abnahme von $(\Delta v T)$ kleiner wird. Infolgedessen ist die Extrapolation der Koordinaten des maximalen Schmelzpunktes aus dem Verlauf der Schmelzkurven von 0 bis 3000 kg aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zulässig; denn der langsameren Abnahme von $(\Delta v T)$ bei höheren Drucken würden in den Formeln für $(\Delta v T)$ und $T_p - T_{p=0}$ noch fernere Glieder entsprechen, wodurch der Druck, bei dem $(\Delta v T)$ durch den Nullwert geht, und die Temperatur des maximalen Schmelzpunktes erhöht werden würden.

Zur Realisierung des maximalen Schmelzpunktes bieten sich zwei Wege: 1. Wäre nach Stoffen zu suchen, bei denen der maximale Schmelzpunkt bei möglichst niedrigen Drucken liegt. Diesen Weg verfolgend, wurden bisher für ungefähr 40 Stoffe die Koordinaten der Schmelzkurven von 1 bis 3000 kg festgestellt. Nach dem Verlauf dieser Kurvenstücke zu urteilen, liegt aber der maximale Schmelzpunkt bei keinem der untersuchten Stoffe unterhalb 5000 kg. Berücksichtigt man ferner, daß durch die langsamere Abnahme von Δv oberhalb 2500 kg die Lage des Maximums gegen die des extrapolierten zu noch höheren Drucken verschoben wird, so muß man gestehen, daß bisher für das zu erreichende Ziel keiner der untersuchten Stoffe sich als geeignet erwiesen hat. Nur bei einem Stoff, dem Glaubersalz, ist die Volumenvergrößerung beim Schmelzen so gering, daß auf seiner Schmelzkurve der maximale Schmelzpunkt realisiert werden konnte. Es wurde gezeigt, daß das Glaubersalz bei höheren Drucken unter Kontraktion schmilzt, und daß bei 2000—3000 kg die Schmelzpunkte

tiefer liegen als beim Druck von 1 kg. 2. Müßte man die Schmelzkurven zu möglichst hohen Druck hin zu verfolgen suchen, wobei man die Realisierung des maximalen Schmelzpunktes und die Frage, ob bei höheren Drucken die Schmelzkurven doch nicht steiler verlaufen (dT/dp größer ist) als man aus ihrem Verlauf bis 3000 kg zu erwarten berechtigt ist, im Auge zu behalten hat. Das Ende dieses Weges ist nicht sicher zu bestimmen, doch darf man wohl kaum hoffen, Drucke von 10000 kg pro 1 qcm erheblich zu überschreiten.

Aus den Resultaten folgender Untersuchung ergibt sich aber, daß man auch bei diesem Drucke die maximalen Schmelzpunkte nur weniger Stoffe überschreiten würde. Die weitere Verfolgung der Schmelzkurven wird erschwert durch den Mangel eines genügend druckfesten Materials zur Konstruktion von Gefässen Über einen Versuch, zu höheren Drucken weiter vorzudringen, wird im folgenden berichtet werden.

Das Verfahren und der Apparat.

Benutzt man die große diskontinuierliche Änderung in der inneren Reibung des Stoffes beim Übergang aus dem kristallisierten in den flüssigen Zustand, so kann man mit sehr einfachen Hilfsmitteln den Schmelzpunkt eines Stoffes durch Druckerhöhung über die bisher erreichten Schmelzpunkte hinaus erhöhen, indem man über Schmelzen bezw. Kristallisieren aus dem Fallgeräusch eines Platinstiftes im flüssigen Stoff urteilt. Diese Methode ist schon früher von Mousson (Pogg. Ann. S. 105, 1858), wenn auch nicht in systematischer Weise angewandt worden.

Ist der Stoff kristallisiert, so wird der Platinstift in demselben unbeweglich sein, schmilzt er, so wird der Stift beweglich, beim Umkippen des Stahlzylinders, in dem sich der Stoff befindet, wird er fallen und beim Aufschlagen auf den Boden des Zylinders ein Geräusch hervorbringen, welches außerhalb des Zylinders und sogar außerhalb des Bades, in dem der Zylinder sich befindet, deutlich wahrgenommen werden [illegible]

Bei Anwendung dieses Verfahrens [illegible]

Klippe zu hüten. Mit steigendem [illegible]

keiten die innere Reibung zu, infolgedessen wird man bei genügender Drucksteigerung wohl bei allen Flüssigkeiten zum Verschwinden des Fallgeräusches kommen, weil der Stift schließlich so langsam fallen wird, daß der von ihm auf die Zylinderwand ausgeübte Stoß zu schwach ist, um ein genügend starkes Geräusch hervorzubringen. In Fig. 27 stellt die Kurve *a b* die Schmelzkurve dar, während die Kurve *c d* eine Kurve, auf der die Viskosität sich nicht ändert, darstellen möge. Auf der Kurve *c d* sei der Wert der Viskosität so groß, daß das Fallen des Stiftes in der Flüssigkeit gerade noch zu hören ist. Man könnte dann von der Schmelzkurve *a b* im Schnittpunkte der beiden Kurven auf Kurve *c d* abgelenkt werden. Doch ändert in der Nähe von *c d* die Viskosität sich kontinuierlich, beim Überschreiten von *a b* aber diskontinuierlich, infolgedessen würde, wenn man sich der Kurve *cd* nähert, die Fallgeschwindigkeit verkleinert und das Fallgeräusch allmählich undeutlich werden. Es wurde dieses „Undeutlichwerden“ nur beim Kalium beobachtet, bei den übrigen Stoffen wurde nur ein deutliches Fallgeräusch, welches allerdings mit steigendem Druck etwas schwächer wurde, beobachtet.

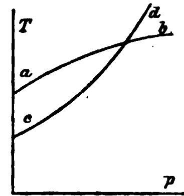


Fig 27.

Der Hauptgrund aber, welcher dafür spricht, daß die notierten Temperaturen wirkliche Schmelztemperaturen sind, ist folgender. Bei der Erwärmung trat immer das Fallgeräusch bei einer bestimmten Temperatur, die bis auf $\pm 1^0$ genau bestimmt werden konnte, ein; damit der Stift aber seine Beweglichkeit verlor, mußte gewöhnlich um $2-20^0$ unter jene Temperatur abgekühlt werden, dann trat bei recht wechselnder Unterkühlung ganz unvermittelt durch undeutliche Übergänge das Verschwinden des Fallgeräusches ein. Würde man sich auf einer Kurve gleicher Viskosität bewegen, so wäre die Nichtkoinzidenz der Temperaturen des Eintritts und des Schweigens des Fallgeräusches ganz unverständlich. Bewegt man sich auf einer Schmelzkurve, so sind die beobachteten Erscheinungen vorauszusehen, da sich Kristalle nicht überhitzen, Flüssigkeiten aber gewöhnlich unterkühlen lassen.

Fig. 28 gibt einen Längsschnitt durch den zu diesen Versuchen benutzten Stahlzylinder in $^1/_{10}$ natürlicher Größe. Der

Stahlzylinder von 40 cm Länge und einem äußeren Durchmesser von 10 cm ist zentral ausgebohrt. Der Durchmesser der zylindrischen Bohrung beträgt zwischen *a* und *b* 3 mm, zwischen *c* und *d* 5 mm und zwischen *d* und *e* 10 mm. Von *c* nach *a* hin verengert sich die Bohrung konisch für die Länge von 10 mm von 5 mm bis zu 3 mm Durchmesser.

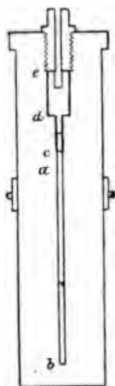


Fig. 28.

In die Bohrung *edc* paßt genau ein Einsatz von Hartstahl, in dessen oberen Teil ein Gewinde eingeschnitten ist, um den Einsatz mittels eines dicken Stahldrahtes vor dem Versuch einführen und nach dem Versuch mittels der durchbohrten Druckschraube herausziehen zu können.

Um den Zylinder zum Versuch herzurichten, wird der zu untersuchende Stoff in flüssigem Zustand in die Bohrung bis *d* gefüllt und der Fallstift, ein Platindraht vom Durchmesser 2 mm, der Länge 150 mm und dem Gewicht 10 g, welcher an beiden Enden mit Stahlknöpfen versehen ist, eingeführt. Darauf wird in *cd* ein genau passender Ebonitzylinder von 10—15 mm Länge eingeführt und mit dem Hartstahleinsatz nach unten gedrückt, bis das Ende des Einsatzes in die Bohrung bei *d* eintrifft.

Durch einen anschraubbaren Eisengurt mit zwei Achsen kann der Stahlzylinder auf zwei Lagern in einem parallelepipedischen Bade im indifferenten Gleichgewichte plaziert werden und durch Ziehen an einer Schnur, die am Schraubenkopf befestigt ist, fast geräuschlos umgekippt werden. Zur Drucksteigerung wird der Stahlzylinder in ein Stativ, in das der sechseckige Kopf des Stahlzylinders genau paßt, gestellt und durch Drehen der Druckschraube der Ebonitzylinder niedergepreßt. Beim Umkippen des Zylinders im Bade hört man das durch Anschlag des Fallstiftes auf den Ebonitzylinder hervorgebrachte Geräusch besonders deutlich, wenn man das Ohr an die Badwand hält. Bei höheren Temperaturen wurde zum Schutze des Ohres ein Brettchen an der Badwand befestigt.

Bei den folgenden Versuchen war zur Messung der Druck beim Schmelzen keine Vorkehrung getroffen. Die Drucke können bis 3000 kg nach den bekannten Koordinaten der Schmel kurven bestimmt und bei höheren Drucken nur nach den Ve

schiebungen des Ebonitzylinders geschätzt werden. Doch wäre es wohl möglich, auch in diesem einfachen Apparate eine Vorkehrung zur Druckmessung anzubringen; man könnte den elektrischen Widerstand eines isoliert ins Innere des Zylinders geführten Drahtes messen.

Die Resultate.

In den folgenden Tabellen sind die Temperaturen, bei denen bei steigender Temperatur das Fallgeräusch beim Umkippen des Zylinders eintrat, angegeben. Diese Temperaturen sind die Mittel zweier Temperaturen, einer niederen, bei der kein Fallgeräusch, und einer höheren, bei der das Fallgeräusch deutlich wahrgenommen wurde; die Abweichungen beider Temperaturen vom Mittel sind diesen beigefügt. Neben diesen Temperaturen sind die Inkremente der Schmelzpunkte für gleiche Volumenverkleinerungen, gleiche Drehungen der Druckschraube und die Unterkühlungen, um welche die Badtemperatur von jener Mitteltemperatur an bis zum Schweigen des Fallgeräusches erniedrigt werden mußte, verzeichnet. Die Feststellung der Temperatur, bei der das Fallgeräusch eintrat, wurde gewöhnlich wiederholt, um das zweite Mal engere Grenzen zu erhalten. Die Dauer solch einer Doppelbestimmung betrug 1 Stunde. Am anderen Tage wurde die letzte Bestimmung, ohne die Stellung der Druckschraube zu ändern, wiederholt.

Dimethyläthylkarbinol, Schmelzp. bei $p = 1$ kg $- 8{,}5^{0}$

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	Δt pro 0,5 Drehung	Unterkühlungen
		5,3	
3	23,3° ± 0,5		2,3°
		4,7	
0,5	28,0 ± 0,2		1,5
		5,7	
0,5	33,7 ± 1,2		2,0
		5,3	
0,5	39,0 ± 0,5		1,8
		4,4	
0,5	43,4 ± 0,4		1,4

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	Δt pro 0,5 Drehung	Unter-kühlungen
—	43,4 ± 0,4		—
		4,4	
0,5	47,8 ± 0,4		3,1
		2,8	
0,5	50,6 ± 0,6		2,4
—	50,2 ± 0,6		—
		3,2	
0,5	53,4 ± 0,4		3,4
		3,6	
0,5	57,0 ± 0,5		5,0
		3,0	
0,5	60,0 ± 0,3		8,0
		− 2,6	
−0,5	57,4 ± 0,4		—
		− 1,9	
−0,5	55,5 ± 0,3		—

Der Druckstift aus Hartstahl war am Druckende aufgeplatzt.

Drehungen	Schmelz-temperatur	Δt pro 1 Drehung	Druck auf der Schmelz-kurve	Schmelz-druck extrapoliert	Druck-steigerung pro 1 Drehung
	− 8,5		1	—	
		10,6		—	630
3	+ 23,3		1900	—	
				—	900
		10,4			
0,5	28,2		2350	—	1500
0,5	33,7		3100	—	
				—	1800
		9,7			
0,5	39,0		4000	—	—
0,5	43,4			—	—
0,5	47,8	7,2	—	6000	—
0,5	50,6			—	—
0,5	53,4	6,4	—	8000	—
0,5	57,0			—	—
		6,0	—		
0,5	60,0			10000	—

Extrapoliert man aus dem Verlauf der Schmelzkurve, die bis zu 4000 kg bestimmt wurde, mit Hilfe der Interpolationsformel $t = -8{,}54 + 0{,}02205p - 0{,}00000260p^2$ den Druck des maximalen Schmelzpunktes, so findet man diesen Druck zu 4250 kg; extra-

poliert man aus den Volumenänderungen auf der Schmelzkurve, die bis 30° und 2500 kg bestimmt wurden, mittels der Formel $\Delta v = 0{,}0455 - 0{,}000\,850\,(t + 8{,}5)$ die Temperatur, bei der auf der Schmelzkurve $\Delta v = 0$ wird, so findet man die Temperatur 44,5°. Der neue Versuch lehrt, daß über 4000 kg die Schmelzkurve sich erheblich schwächer krümmt als unter 4000 kg, infolgedessen liegt der maximale Schmelzpunkt bei einer Temperatur über 60° und bei einem Druck über 10000 kg.

Trimethylkarbinol, Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg 24,9°.

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	Δt pro 1 Drehung	Unter-kühlungen	Schmelz-druck
2,0	55,7 ± 0,7	15,4	4,0°	1020
1,0	63,0 ± 1,0	7,3	5,8	1300
—	70,1 ± 0,1	—	4,5	1600
1,0	92,7 ± 0,3	25,2	—	2960
—	94,9 ± 0,9	—	—	—
				extrapoliert
0,5	109,2 ± 0,7	28,6	—	3640
0,5	121,2 ± 2,2	24,0	23,4	4320
0,25	123,2 ± 1,2	8,0	—	—
0.25	126,3 ± 2,3	12,4	4,3	5000
− 0,25	126,0 ± 1,0	—	4,5	—

Die Erhöhung des Schmelzpunktes trat hier nach einer Drehung der Druckschraube nicht so regelmäßig wie beim Dimethyläthylkarbinol ein; so mußten zur Steigerung von 63,0° auf 70,1° zwei Drehungen ausgeführt werden. Beim Zurückdrehen der Druckschraube, also bei beabsichtigter Druckerniedrigung, fiel die Schmelztemperatur nicht, weil der Ebonitzylinder sich verklemmt hatte; ein sehr starkes Fallen trat erst ein, nachdem die Druckschraube so weit zurückgedreht war, bis sie nicht mehr auf den Hartstahleinsatz drückte. Aus der Formel für den Verlauf der Schmelzkurve bis 3000 kg $t = 24{,}9 + 0{,}034\,36\,p - 0{,}000\,003\,72\,p^2$ extrapoliert sich der Druck des maximalen Schmelzpunktes zu 4620 kg $t_{max.} = 104{,}5$. Aus den Änderungen von Δv auf der Schmelzkurve würde, wenn Δv sich geradlinig mit der Temperatur, wie von 30—70° änderte, die Temperatur, bei der Δv durch den Nullwert geht, zu 124,0° folgen. Die neuen Versuche zeigen,

daß der maximale Schmelzpunkt oberhalb 126,3° und 5000 kg zu suchen ist.

Urethan, Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg 48,1°

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	$\varDelta t$ pro 0,5 Drehung	Unterkühlungen
	69,7 ± 0,3		2,0°
		4,9	
0,5	74,6 ± 0,4		4,6
		5,1	
0,5	79,7 ± 0,3		8,7
		5,0	
0,5	84,7 ± 0,3		10,3

Der Schmelzdruck bei 69,7° ergibt sich aus den Bestimmungen der Koordinaten der Schmelzkurve zu 3120 und dp/dT zu 192 kg. Mit diesem Werte von dp/dT würde sich für 84,7° ein Schmelzdruck von mindestens 6000 kg ergeben.

Orthokresol, Schmelzpunkt $p = 1$ kg 22,5°.

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	$\varDelta t$ pro 1 Drehung	Unterkühlungen
	61,7 ± 1,3		33,7°
		19,8	
1,0	81,5 ± 0,5		10,5
		20,0	
0,5	91,5 ± 0,5		4,0
		22,8	
0,25	97,2 ± 0,7		33,0

Bei 61,7° beträgt der Schmelzdruck 2240 kg. Mit $dp/dT = 120$ kg zwischen 2500—3100 kg erhält man für 97,2° einen Schmelzdruck von mindestens 6500 kg.

Natrium, Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg 97,4°.

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	$\varDelta t$ pro 0,5 Drehung	Unterkühlungen
	102,3 ± 0,5		10°
		2,6	
0,5	104,9 ± 0,9		—
		9,0	
0,5	113,9 ± 1,4		15
		3,6	
0,5	117,5 ± 1,2		6
		7,3	
0,5	124,8 ± 0,3		11
		3,8	
0,5	128,6 ± 1,2		11
		3,9	
0,5	132,5 ± 0,3		12

Der Temperatur 120° entspricht der Schmelzdruck 3000 kg, mit $dp/dT = 134$ kg würde sich der Schmelzdruck bei 132,5° zu 4700 kg ergeben.

Kalium, Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg 59,7°.

Drehungen	Eintritt des Fallgeräusches	Δt pro 0,5 Drehung	Unterkühlungen
	61,7 ± 0,7		3
0,5	68,0 ± 1,0	6,3	5
0,5	73,7 ± 1,8	5,7	5
0,5	79,9 ± 0,1	6,2	6
0,5	87,7 ± 0,3	7,8	3
0,5	95,8 ± 0,6	8,1	6
0,5	108,7 ± 0,7	12,9	12
0,5	bis 133,5° nicht hörbar		

Der Temperatur 100° entspricht der Schmelzdruck 3340 kg, in diesem Zustandspunkte ist das geschmolzene Kalium wahrscheinlich etwas dünnflüssiger als Maschinenöl bei $p = 1$ kg und 15°.

Überblickt man die Inkremente der Schmelztemperaturen für gleiche Volumenverkleinerungen, so bemerkt man, daß diese Inkremente beim Dimethyläthylkarbinol mit steigendem Druck abnehmen, bei Urethan und Orthokresol sind sie konstant, beim Natrium und Trimethylkarbinol sind sie zu unregelmäßig, um aus ihnen weitere Schlüsse zu ziehen.

Preßt man in einem Stahlgefäß zwischen 1000—6000 kg gleiche Flüssigkeitsmengen, so steigen die Druckzunahmen für gleiche Flüssigkeitsmengen mit steigendem Druck. Daraus folgt, daß, wenn bei der Senkung der Ebonitzylinder beim Drehen der Druckschraube keine Flüssigkeitsverluste stattfanden, der gleichen Verminderung des Volumens Druckinkremente entsprechen, die mit steigendem Druck wachsen. Demnach würden sich beim Dimethyläthylkarbinol und auch beim Urethan und Orthokresol die Schmelzkurven auch oberhalb 3000 kg zur Druckachse hin krümmen, d^2T/dp^2 würde auch hier, wie unterhalb 3000 kg, negativ sein.

Nur beim Kalium ist bei den höchsten Drucken ein Anwachsen des Inkrementes bemerkbar, aber die Beobachtungen

machen es sehr wahrscheinlich, daß das flüssige Kalium bei der Zustandsänderung auf der Schmelzkurve so zähe wird, daß der Platinstift zu langsam fällt, um ein wahrnehmbares Fallgeräusch hervorzubringen. Bei 87,7° ist das Fallgeräusch schwächer als bei niedrigeren Temperaturen, bei 95,8° undeutlich, bei 108,7° noch undeutlicher und bei weiterer Volumenverkleinerung bis zu 133,5° nicht wahrnehmbar.

Betreffs der Temperaturintervalle der Unterkühlungen bemerkt man, daß dieselben beim Kalium und Natrium ziemlich konstant, beim Trimethylkarbinol und Orthokresol sehr wechselnd sind und daß dieselben beim Dimethyläthylkarbinol mit steigendem Druck zunehmen. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Grades der Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten vom Druck und der Temperatur eignet sich dieses Verfahren wenig, weil die Resultate desselben durch den Zufall getrübt werden können. Näheres hierüber findet man im Kapitel über das spontane Kristallisationsvermögen.

Die Resultate dieser Untersuchung stehen mit den Resultaten der Feststellung des Verlaufes der Schmelzkurven unter 3000 kg nicht in Widerspruch. Es hat sich nur ergeben, was auch schon zum Teil bei einigen Stoffen unter 3000 kg hervortrat, daß mit steigendem Druck die Krümmung der Schmelzkurve abnimmt, oder daß die Interpolationsformeln $t - t_0 = ap - bp^2$ den Verlauf der Schmelzkurven nur bis gegen 3000 kg wiedergeben.

Zur Systematik polymorpher Kristallarten.

Durch die Arbeiten O. Lehmanns, Le Chateliers und des Verfassers ist erwiesen, daß der Polymorphismus eine weitverbreitete Eigenschaft der Stoffe ist. Fast alle eingehend untersuchten Stoffe kristallisieren in zwei oder mehreren Kristallarten, die identische Schmelzen geben.

O. Lehmann hat eine Systematik der polymorphen Kristallarten aufgestellt, der die Reversibilität der Umwandlung der Kristallarten zu Grunde liegt. Enantiotrop nennt O. Lehmann

Kristalle desselben Stoffes, die sich in gewissen Zustandspunkten bei kleinen Temperatur- oder Druckänderungen ineinander umwandeln lassen. Als monotrop bezeichnet er Kristalle, von denen bei Temperatur- oder Druckänderungen nur eine Kristallart in die andere übergehen kann, während aus der letzteren, der stabileren Kristallart die weniger stabile nur nach Schmelzung der stabileren aus der Schmelze bei Einhaltung gewisser Bedingungen zu erzielen ist.

Solange man das Verhalten polymorpher Kristallarten zueinander nur bei kleinen Drucken kannte, schien diese Einteilung in den meisten Fällen hinreichend zu sein. Eine erweiterte Erfahrung lehrte aber, daß diese Systematik das Verhalten polymorpher Kristallarten nicht genügend wiedergibt.

Als Grundlage einer Systematik wählt man am besten die Stabilität der einzelnen Kristallarten. Man unterscheidet dann drei Gruppen polymorpher Kristalle:

1. Kristalle, die in einem gewissen Zustandsfelde absolut stabil sind,

2. Kristalle, die kein Zustandsfeld absoluter Stabilität besitzen und

3. Kristalle, die in ein und demselben Zustandsfelde so stabil sind, daß man sie ihrer Stabilität nach nicht unterscheiden kann.

Bei der dritten Gruppe versagt das Prinzip der Lehmannschen Systematik, weil diese Kristalle bei höheren Temperaturen enantiotrop sind, bei niederen Temperaturen sich aber im Pseudogleichgewicht befinden. (Vgl. S. 106.) Aber auch in anderen Fällen scheint dieses Prinzip nicht hinzureichen, worauf auch Bakhuis Roozeboom hingewiesen hat. (Heterogene Gleichgewichte I, S. 187, 1891.) Haben bei einem Stoff, der in zwei Kristallformen absolut stabil sein kann, die Schmelzkurven der Kristallform I *a b* und der Kristallform II *b c* die in Fig. 29 angedeutete Lage, und sei *b d* die Umwandlungskurve der beiden Kristallformen, so würde der Stoff bei Drucken unterhalb des Tripelpunktdruckes als monotrop zu bezeichnen sein, wenn sich die Kristallart II so weit unterkühlen ließe, daß die Verlängerung *e b* des absolut stabilen Teiles der Schmelzkurve *b c* realisiert werden kann; als

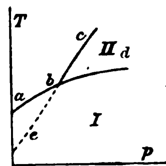


Fig. 29.

enantiotrop würde man ihn aber bei Drucken, die höher sind a der Druck des Tripelpunktes *b*, bezeichnen. Solche Fälle sin bisher nicht bekannt geworden, doch ist ihre Möglichkeit ein zuräumen. Es wäre aber ein Irrtum, zu erwarten, daß, wenn zwei Schmelzkurven sich schneiden, immer aus dem Schnittpunkt eine Umwandlungskurve ihren Ursprung nimmt. Dieser Punkt ist sowohl für die Systematik als auch die Lehre vom Gleichgewicht polymorpher Kristallarten von prinzipieller Bedeutung.

Es entsteht die Frage: Die Schnittpunkte welcher Gleichgewichtskurven sind notwendig Tripelpunkte?

Zur Beantwortung dieser Frage ist die vollständige Definition eines Tripelpunktes festzustellen: In einem Tripelpunkt schneiden sich drei Gleichgewichtskurven dreier im Tripelpunkte absolut stabiler Phasen, wird durch eine Temperatur- oder Druckänderung der Tripelpunkt verlassen, so werden im allgemeinen zwei Phasen instabil, nur wenn man auf eine der drei Gleichwichtskurven gerät, bewahren zwei Phasen ihre absolute Stabilität.

Aus der Lage der Dampfspannungskurven wird auf die Stabilität der Phasen geschlossen, diejenige Phase, deren Dampfspannung bei einer gewissen Temperatur am kleinsten ist, hat bei dieser Temperatur die größte Stabilität. Daraus folgt, daß beim Schnittpunkt zweier Dampfspannungskurven ein Stabilitätswechsel der beiden nichtdampfförmigen Phasen eintreten muß, folglich wird in diesem Schnittpunkt eine Gleichgewichtskurve ihren Ursprung nehmen, auf welcher der Stabilitätswechsel der nichtdampfförmigen Phasen eintritt.

Wächst der Druck über den Druck auf der Dampfspannungskurve, so ist, da der Dampf verschwindet, die Dampfspannung der Messung nicht mehr zugänglich, doch kann man diese fundamentale Eigenschaft als virtuelle Dampfspannung auch zu höheren Drucken hin verfolgen. Man denkt sich auf der $p\,T$-Ebene Senkrechte errichtet, deren Länge proportional der virtuellen Dampfspannung ist. Verbindet man die oberen Enden der Senkrechten durch Flächen, so erhält man die Flächen virtueller Dampfspannungen. Die virtuellen Dampfspannungsflächen der Flüssigkeit und eines Kristalls schneiden sich in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf der $p\,T$-Ebene die Schmelzkurve ist, und die der polymorphen Kristalle in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf der $p\,T$-Ebene die Umwandlungskurve ist. Schneiden sich

zwei reelle Dampfspannungskurven, die Kanten zweier virtueller Dampfspannungsflächen, so ist dieser Schnittpunkt immer auf einer räumlichen Kurve, in der sich die Flächen der virtuellen Dampfspannungen schneiden, gelegen, und deshalb folgt aus der Existenz eines Schnittpunktes der Dampfspannungskurven mit Notwendigkeit die Existenz einer dritten Gleichgewichtskurve, einer Schmelz- oder Umwandlungskurve.

Schneiden sich dagegen zwei Schmelzkurven zweier Kristallarten, deren gegenseitiges Stabilitätsverhältnis nicht bekannt ist, so wird diesem Schnittpunkt ein Tripelpunkt nur dann entsprechen, wenn sich die 3 Flächen virtueller Dampfspannungen im Schnittpunkte der beiden Schmelzkurven schneiden. Dann werden die virtuellen Dampfspannungen in diesem Punkte einander gleich sein, und in diesem Punkte werden sich die drei Schnittkurven der drei Flächen virtueller Dampfspannungen treffen; die Projektion dieser Kurven auf der pT-Ebene gibt dann die Gleichgewichtskurven in der Nähe des Tripelpunktes.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß die Fläche virtueller Dampfspannungen der Flüssigkeit von den beiden Flächen der Kristallarten geschnitten wird, ohne daß diese sich schneiden, nämlich wenn die Fläche der einen Kristallart die der anderen überlagert; dann werden sich in der Projektion auf der pT-Ebene die beiden Schmelzkurven schneiden, ihr Schnittpunkt wird aber kein Tripelpunkt sein. In diesem Falle ist im ganzen Zustandsfelde die Dampfspannung der einen Kristallart größer als die der anderen, dementsprechend hat nur letztere Art ein Feld absolut stabiler Zustände, und Gleichgewichte mit der überhaupt nicht absolut stabilen Kristallart sind ausgeschlossen.

Dasselbe gilt auch für die Umwandlungskurven dreier polymorpher Kristallarten.

Der folgende Satz kann auch mit Hilfe der thermodynamischen Fläche von J. W. Gibbs hergeleitet werden:

Der Schnittpunkt zweier Dampfspannungskurven auf der pT-Ebene muß immer ein Tripelpunkt sein, der Schnittpunkt zweier Schmelzkurven oder zweier Umwandlungskurven braucht nicht ein Tripelpunkt zu sein.

Die häufig nicht unerhebliche Anzahl polymorpher Kristalle eines Stoffes macht es wünschenswert, dieselben ihrer Stabilität nach zu unterscheiden. Zu diesem Zwecke können die Schmelz-

punkte der polymorphen Kristalle beim Druck $p = 1$ kg dienen.[1] Die Dampfspannungskurven der polymorphen Kristalle schneiden die Dampfspannungskurven ihrer identischen Schmelze bei Temperaturen, die sich von ihren Schmelzpunkten beim Druck $p = 1$ kg in praxi nicht unterscheiden. Infolgedessen ist bei derselben Temperatur die Reihenfolge der Dampfspannungen die umgekehrte der Schmelzpunkte. Es gilt das ganz allgemein auch für größere Temperaturintervalle, solange sich die Dampfspannungskurven untereinander nicht schneiden, worüber die Beobachtung, welche das Fehlen von Umwandlungspunkten in diesem Temperaturintervall zu konstatieren hat, leicht Aufschluß ergibt.

Die Reihenfolge der Schmelzpunkte kann in folgender Weise leicht bestimmt werden. Man bringt zwischen zwei Deckgläschen ein wenig des geschmolzenen polymorphen Stoffes, bewirkt, nachdem man das Präparat in ein Probierglas gebracht hat, durch geeignete Abkühlung und Erwärmung die spontane Bildung der polymorphen Kristalle und beobachtet bei langsam steigender Badtemperatur das Schmelzen der deutlich sichtbaren Scheiben, die aus radial gerichteten Kristallnadeln bestehen.

Nicht selten bemerkt man beim Erwärmen eines solchen Präparates, daß die Grenze zwischen einem Paar der Kristallarten trotz inniger Berührung sich in einem recht erheblichen Temperaturintervall nicht merklich verschiebt, daß also die beiden Kristallarten gewissermaßen im Pseudogleichgewicht miteinander existieren. Es wäre möglich, daß manchmal bei den Dampfspannungskurven zweier Kristallarten eine Berührung höherer Ordnung eintritt. Im Temperaturintervall dieser Berührung würden sich die Stabilitäten beider Kristallarten nicht unterscheiden. Dasselbe würde eintreten, wenn beim Schnittpunkt zweier Dampfspannungskurven eine Berührung höherer Ordnung eintreten würde.

Zur Stabilitätsbestimmung könnte man noch Löslichkeitsbestimmungen, welche für polymorphe Kristalle manchmal ausführbar wären, heranziehen. Die Reihenfolge der Löslichkeiten ist bei derselben Temperatur umgekehrt der Reihenfolge der Stabilitäten.

---

[1]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über phys. Chem. 2, S. 127, 1899 und G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, S. 67, 1899.

Versucht man, die Löslichkeit amorpher Stoffe zu bestimmen, so versagt die Löslichkeitsbestimmung sehr häufig, weil in Berührung mit dem Lösungsmittel die spontane Kristallisation eintritt.

Quillt der amorphe Stoff im Lösungsmittel, so hat die Löslichkeit einen unbestimmten Wert. Die Geschwindigkeit der Auflösung des Amorphen ist, soviel bisher bekannt geworden, größer als die des Kristallisierten.

Bei der Lösung des Tannins, eines Stoffes, der nur im amorphen Zustande bekannt ist, in Wasser bilden sich bei 0° zwei Schichten, eine verdünntere und eine konzentriertere Lösung. Diese Tatsache beweist, daß das Tannin kein chemisch homogener Stoff ist, denn läßt man aus einer der Schichten Eis sich ausscheiden, so hätte man vier Phasen auf der Gefrierpunktskurve, während bei einem System, aufgebaut aus zwei Stoffen, nur drei Phasen auf einer Gleichgewichtskurve im Gleichgewicht sein können, folglich muß das Tannin aus mindestens zwei Stoffen bestehen.

Die Erfahrung hat einerseits gelehrt, daß Stoffe, die sich um 50° und mehr unterkühlen lassen, immer in mehreren Kristallformen bekannt sind, und daß die Zahl polymorpher Kristallarten manchmal eine recht erhebliche ist[1]), andererseits hat sich bei der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen gezeigt, daß bei mehreren Stoffen mit zweifellosem Polymorphismus auf einem weiten Zustandsfelde nur eine Kristallart stabil ist[2]), nur die Schmelzkurve der stabilsten Kristallart konnte gemessen werden, da die anderen Formen zu leicht spontan in die stabile Form übergehen. Um die Schmelzkurven nicht absolut stabiler Kristallarten zu bestimmen, müßte man mit kleinen Stoffmengen möglichst schnell operieren, auch könnte man die Volumenänderung und Kristallisationswärme bei der Bildung aus unterkühlten Schmelzen bestimmen und die Richtung der Schmelzkurve berechnen.

---

[1]) So bilden sich beim Betol fünf verschiedene Kristallformen, beim Schwefel hat Brauns sogar acht verschiedene Formen unterscheiden können (N. Jahrb. f. Mineralogie **13**, S. 39, 1900).

[2]) Das Benzophenon kristallisiert in drei Formen mit den Schmelzpunkten, 48,5°, 47° und 26°, doch war nur eine Schmelzkurve, die der stabilsten Modifikation, Schmelzpunkt 48,5°, realisierbar. Die Monochloressigsäure ist nach Pickering, (Journ. Chem. Soc. **67**, S. 671), tetramorph, die Schmelzpunkte sind 61,2°, 56° 50°, und 43,7°, und trotzdem konnte nur eine Schmelzkurve realisiert werden, natürlich die der Form mit dem Schmelzpunkt 61,2°.

Es scheint fast immer ein großer Unterschied in der Stabilität der stabilsten Form und der Stabilität der weniger stabilen anderen Formen zu existieren, während sich diese betreffs ihrer Stabilität weniger unterscheiden. Infolgedessen gibt die Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen nur die Beziehungen der Formen, von denen jede ein Feld absolut stabiler Zustände hat. Man muß aber nicht vergessen, daß es für manche Stoffe außer diesen Zustandsdiagrammen absoluter Stabilität noch Zustandsdiagramme niederer Stabilität gibt, welche man nie vollständig erforschen wird.

Das Pseudogleichgewicht.

Wird der Druck oder die Temperatur eines Stoffes auf einer Gleichgewichtskurve geändert, so tritt ein Übergang des Stoffes aus einer Phase in die andere ein. Die Geschwindigkeit dieses Überganges ist durch den Ab- oder Zufluß der Wärme bestimmt, wenn die Temperatur- oder Druckänderung nicht zu erheblich ist. Von dieser Regel gibt es eine Ausnahme. Auf Gleichgewichtskurven, die sich über ein sehr großes Temperaturintervall erstrecken, kann die Reaktion bei niederen Temperaturen mit Geschwindigkeiten vor sich gehen, die bedeutend kleiner sind, als der Größe des Wärmeflusses nach zu erwarten wäre.

Speziell für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Kristallarten ist bekannt, daß dieselben mit wachsender Unterkühlung von einer gewissen Unterkühlung (Entfernung von ihrer Gleichgewichtskurve) an abzunehmen beginnen. Daß aber eine solche Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit *auf der Gleichgewichtskurve selbst* eintreten kann, war bisher nicht bekannt.

Diese Tatsache ist ganz analog der Abnahme der Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit des Selenwasserstoffes auf seiner Dissoziationsisobare.

Aus der Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit auf einer Gleichgewichtskurve mit sinkender Temperatur folgen Er-

scheinungen, welche den von P. Duhem[1]) in seiner Theorie der „faux equilibres“ beschriebenen ganz analog sind. Es wird die Gleichgewichtskurve allmählich in ein Zustandsfeld übergehen, auf dem beide Phasen stabil erscheinen. Man könnte darüber streiten, ob die Zustände der beiden Phasen auf diesem Felde, mit Ausnahme der Zustände, die auf der hypothetischen Verlängerung der Gleichgewichtskurve zu niederen Temperaturen liegen, absolut stabile sind. Die Praxis wird diese Frage nicht entscheiden können, da es hierzu zu langer Zeiträume bedarf. Infolgedessen liegt die Möglichkeit vor, alle Systeme mit zwei Phasen auf dem Zustandsfelde der Pseudogleichgewichte als in sehr langsamer Umwandlung begriffen aufzufassen. Doch könnte das Pseudogleichgewicht auch durch eine gegenseitige Berührung der reellen respektive der virtuellen Dampfspannungskurven in ihrem Schnittpunkte bedingt sein. Schneiden sich die Flächen virtueller Dampfspannungen (S. 102) und tritt dabei eine Berührung höherer Ordnung ein, so würde die Projektion des Berührungsgebietes auf der *p T*-Fläche das Zustandsfeld der Pseudogleichgewichte geben. Da mit abnehmender Temperatur der Winkel, unter dem sich die Dampfspannungskurven schneiden, abnimmt und die Krümmung der beiden Kurven kleiner wird, so nimmt die Möglichkeit einer Berührung höherer Ordnung der Kurven in ihrem Schnittpunkte mit sinkender Temperatur zu.

Die Tatsache, daß auf einer Gleichgewichtskurve die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur außerordentlich abnehmen kann, ist von der Tatsache der allgemeinen Abnahme jeder Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur bei der Entfernung von einer Gleichgewichtskurve zu unterscheiden. In dieser Unterscheidung ist der Kernpunkt der Lehre von den Pseudogleichgewichten zu sehen. P. Duhem hat als Pseudogleichgewichte eine Reihe von Fällen bezeichnet, welche dieser Auffassung nicht entsprechen, hierdurch scheint der wertvollste Teil seiner Lehre nicht ganz zur Geltung gekommen zu sein. Die Untersuchung der Umwandlungen zweier Kristallarten des Phenols legt die faktischen Verhältnisse beim Übergang von einer Gleichgewichtskurve in das Zustandsfeld der Pseudogleichgewichte klar.

---

[1]) P. Duhem, Traité élementaire de mechanique chimique 1, S. 219—292, 1897.

Die Umwandlungen der beiden Kristallarten des Phenols unterhalb 30°.

Verfolgt man die Umwandlungskurve (1, 2) des Phenols, deren Verlauf zwischen 60° und 30° man bei den Schmelzkurven dieser Substanz auf einer späteren Figur findet, so kann man die gefundenen Tatsachen auf folgendem Diagramm zur Darstellung bringen. Fig. 30. Während bei Temperaturen über 30° bei Volumenänderungen des Systems, in dem beide Kristallarten I und II vorhanden sind, der Druck, sei es fallend oder steigend, sich auf fast denselben Gleichgewichtsdruck im Laufe von 10—20 Minuten einstellt, bleibt im Gegensatz hierzu schon bei 20° zwischen den steigend oder fallend erreichten Enddrucken auch nach $^1/_2$ Stunde eine Differenz von 28 kg. Mit sinkender Temperatur vergrößert sich diese Differenz schnell und beträgt bei — 21° schon 600 kg.

Die Umwandlungskurve der beiden Kristallarten bis gegen 30° ist eine Kurve reversibeln Gleichgewichtes, bei niedrigeren Temperaturen spaltet sie sich in ein Bündel von Kurven, die man als limitative bezeichnen kann. Im Zustandsfelde zwischen den beiden Limitkurven *A C* und *B C* sind zwei Phasen in engster Berührung miteinander lange Zeit koexistenzfähig, sie befinden sich in einem Pseudogleichgewicht. Wird der Druck bei Gegenwart beider Kristallarten etwas unter die Kurve *A C* erniedrigt, so verschwindet nicht, wie bei einer solchen Druckänderung auf der Kurve reversibeln Gleichgewichtes, die dichtere Phase vollständig, sondern nur ein Teil derselben wandelt sich um, indem der Druck aber seinen anfänglichen Wert nicht erreicht. Dasselbe beobachtet man bei der Wiederholung. Mit Vergrößerung des Volumens oder der Menge der weniger dichten Phase sinkt der Druck und steigt nicht wie auf einer Kurve reversibeln Gleichgewichtes auf den Gleichgewichtsdruck zurück. Den Limitkurven links von *A C* sind die Mengen der weniger dichten Kristallart, bezogen auf die ganze vorhandene Menge, beigeschrieben. Steigert man in Gegenwart beider Phasen den Druck über die Limitkurve *B C*, so fällt der Druck langsam auf diese zurück, die Geschwindigkeit der Bildung der dichteren Kristallart ist aber hierbei sehr viel kleiner als auf der Kurve reversibeln Gleichgewichtes. Wahrscheinlich spaltet sich die Kurve *B C* bei niederen Tem-

raturen ebenfalls in ein Kurvenbündel, oder der Limitdruck rd beim Verschwinden der weniger dichten Kristallart durch lumenverminderung ebenfalls von der Menge der Phasen ab-

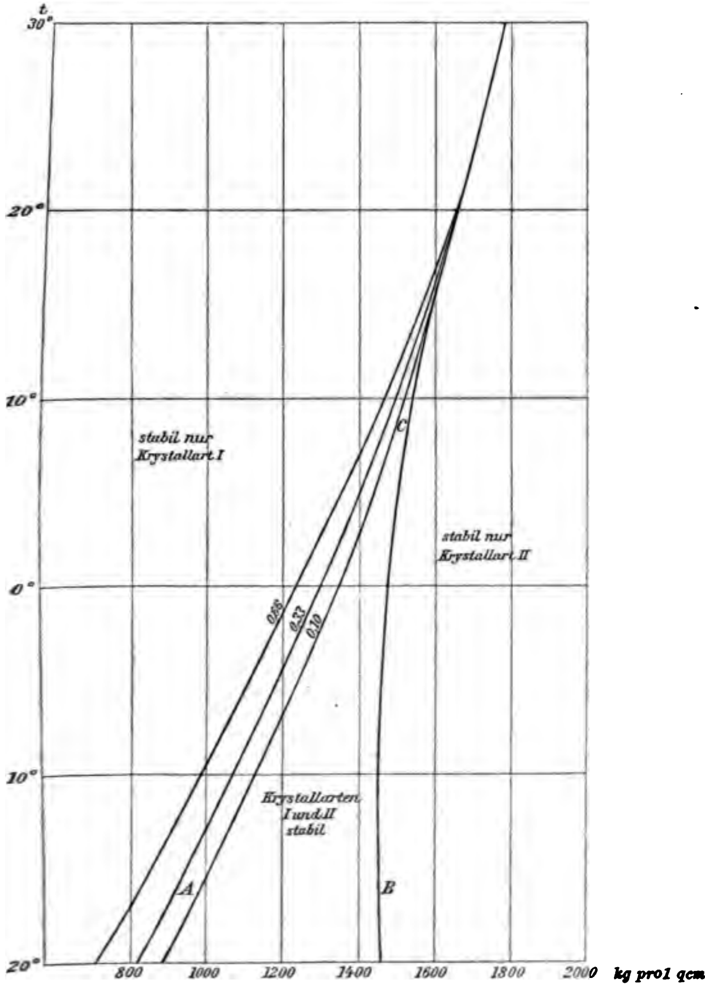


Fig. 30.

g, sowie er es beim Verschwinden der Kristallart II durch menvergrößerung ist.

Trotzdem im Zustandsfelde von 30° bis — 21° und von 000 kg nur zwei Kristallarten absolut stabil sind, haben

wir doch drei verschiedene Zustandsfelder zu unterscheiden: 1. und 2. die Zustandsfelder, in denen ausschließlich die Kristallart I bezw. II stabil ist, 3. das Zustandsfeld, auf dem beide Kristallarten in Berührung miteinander stabil sind, das Feld der Pseudogleichgewichte. Auf dem inneren Teil dieses Feldes *A C B* sind beide Kristallarten in beliebiger Menge in den Zustandspunkten des Feldes in Berührung miteinander koexistent. Wird eine der Limitkurven *A C* oder *B C* des inneren Feldes der Pseudogleichgewichte überschritten, so verschwindet im allgemeinen keine der beiden Kristallarten vollständig, sondern ihre Menge nimmt entsprechend der Druckänderung ab.

Es ist wohl möglich, daß der Übergang einer Umwandlungskurve reversibeln Gleichgewichtes in ein Zustandsfeld des Pseudogleichgewichtes eine ganz allgemeine Erscheinung ist, die immer auftritt, wenn sich nur die Gleichgewichtskurve über ein genügend großes Temperaturintervall erstreckt. Hierzu ist aber bei leicht schmelzbaren Stoffen notwendig, daß die Umwandlungskurve recht steil verläuft, oder daß Δv im Vergleich zur Umwandlungswärme groß ist.

Die späterhin folgenden Zustandsdiagramme des Wassers und des Jodsilbers erleichtern das Verständnis folgender Bemerkungen.

Bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II wurde bemerkt, daß sich die Enddrucke nach einer Volumenvergrößerung von denen nach einer Volumenverkleinerung desto mehr unterscheiden, je tiefer die Temperatur sinkt. Bei -80^0 betrug dieser Unterschied schon 100 kg. Demnach wäre hier der Beginn des Zustandsfeldes der Pseudogleichgewichte erreicht, und da die Limitkurven *A C*, wie beim Phenol ersichtlich, ziemlich stark sich zur *T*-Achse hin krümmen, so wäre es wohl möglich, das Eis II, nachdem man dasselbe bei -80^0 durch Druckerhöhung bis auf 2400 kg gebildet hat, in flüssiger Luft unter diesem Druck abzukühlen und dann nach Druckerniedrigung auf 1 kg dem Druckzylinder zu entnehmen, beim Erwärmen würde es in gewöhnliches Eis übergehen.

Ein drittes Beispiel des Pseudogleichgewichtes ist beim Jodsilber gefunden worden. Bei den Drucken der Kurve 4 beginnt die Umwandlung des gewöhnlichen Jodsilbers in eine dichtere Kristallart, diese Umwandlung wird aber nicht bei den Drucken der Kurve 4

vollständig, sondern schreitet nur weiter, wenn der Druck wieder erhöht wird, und die Umwandlung wird erst vollständig, wenn der Druck allmählich von der Kurve 4 auf den der Kurve 2, also um 200 bis 400 kg gestiegen ist. Zwischen diesen beiden Limitkurven für die Mengen 0 und 1 der dichteren Kristallart liegen die Limitkurven der übrigen Mengenverhältnisse beider Kristallarten. Es entspricht dieses Bündel von Limitkurven der limitativen Kurve *BC* beim Phenol. Die Limitkurven, welche der entgegengesetzten Umwandlung entsprechen, also die der Kurve *AC* beim Phenol analogen, konnten beim Jodsilber nicht bestimmt werden, weil die Rückverwandlung sehr schnell während der Volumenvergrößerung vor sich geht.

Durchschneidet man bei der Volumenänderung ein Bündel von Limitkurven, so trifft man auf Verhältnisse, die ganz analog sind denen bei der Schmelzung oder Kristallisation von Lösungen (Zweistoffsystemen). Bei der umgekehrten Volumenänderung braucht aber der Prozeß wie beim Jodsilber auf demselben Wege nicht reversibel zu sein. Man bemerkt, daß die beschriebenen Tatsachen in allen Hauptpunkten der von Hrn. P. Duhem aufgestellten Theorie der Pseudogleichgewichte, einer wesentlichen Vervollständigung der Gleichgewichtslehre, entsprechen.

Über Pseudogleichgewichte, die auf der Schmelzkurve auftreten können.

Vor kurzem hat Hr. P. Duhem[1]) die von ihm entwickelte Lehre vom Pseudogleichgewicht auf die Schmelzkurve zu übertragen gesucht. Obwohl man nach den oben beschriebenen Erfahrungen über den Wert dieser Lehre auch für die Schmelzung und die Umwandlung polymorpher Kristallarten nicht mehr im Zweifel sein kann, so muß doch eine leichte Änderung der Anwendungen Hrn. P. Duhems eben auf Grundlage jener Erfahrungen vorgenommen werden. Fig. 31 gibt die beiden neutralen Kurven *AB*, auf der $\Delta v = 0$, und *CD* auf der $r = 0$.

---

[1]) P. Duhem, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles (1) 6. (J. Bosscha-Band) S. 99, 1901.

Die ideale Form der Schmelzkurve wird durch $s_1\ s_2\ s_3\ s_4$ angedeutet. (Die Dampfspannungskurven fallen mit der T-Achse zusammen.) Nun nimmt Hr. P. Duhem an, daß schon auf dem steigenden Ast der Schmelzkurve s_1 die Spaltung der Kurve reversibeln Gleichgewichtes eintritt. Man hätte dann das Feld der Pseudogleichgewichte für den isotropen und den kristallisierten Zustand zwischen der von Hrn. P. Duhem angedeuteten Limitkurve $\alpha\ \beta\ \gamma$, und einer anderen, nicht angedeuteten, die wohl $s_1\ s_2\ s_3\ s_4$ umschließen soll. Dieser Annahme widerspricht aber die spezielle Erfahrung: bei einigen Stoffen ist der größte Teil des Quadranten s_1 der Schmelzkurve durchmessen worden, ohne auf eine Andeutung der beginnenden Irreversibilität des Schmelzvorganges zu stoßen.

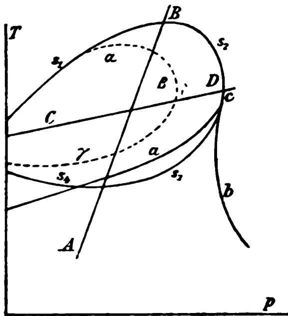


Fig. 31.

Jene Annahme widerspricht aber auch einer allgemeinen Erfahrung, die auch von Hrn. P. Duhem den Anwendungen seiner Theorie zu Grunde gelegt worden ist, nämlich der, daß die Irreversibilität auf einer Gleichgewichtskurve nur eintritt, wenn man sich auf der Gleichgewichtskurve zu niederen Temperaturen bewegt. Dementsprechend kann die Spaltung der Gleichgewichtskurve erst im zweiten oder dritten Quadranten eintreten, dann spaltet sich das Kurvenstück $s_2\ s_3$ in die beiden Limitkurven $c\,a$ und $c\,b$, wie angedeutet; zwischen diesen beiden Kurven liegt dann das innere Gebiet der Pseudogleichgewichte zwischen Kristallisiertem und Amorphem. In dieser etwas veränderten Gestalt wird wohl das Diagramm Fig. 31 nicht ohne Nutzen für das Verständnis der noch so wenig studierten Gleichgewichte zwischen Kristallen und ihren amorphen Schmelzen sein.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Zustandsdiagramm eines Stoffes, der in zwei Kristallarten oder kristallisiert und amorph auftritt, dem des Phenols analog ist, muß gezeigt werden, daß sich bei der Erhöhung des Druckes die dichtere Phase bildet und daß bei Erhöhung der Temperatur bei kleinen Drucken die dichtere Phase in die weniger dichte übergeht. Die Versuche, die dichtere Kristallart durch Erhöhung des Druckes zu erzeugen, können häufig ohne entscheidendes Resultat verlaufen: 1. weil bei der

Temperatur, bei welcher die Drucksteigerung vorgenommen wird, die Umwandlungsgeschwindigkeit eine unmerklich kleine ist, 2. weil der Druck nicht genügend erhöht worden ist. Zur Umwandlung von Kristallen in amorphe Massen müßte der Druck sehr stark erhöht werden. Bei einem Stoffe, dessen maximaler Schmelzdruck bei 10000 kg liegt, wären hierzu wohl mindestens 20000 kg pro 1 qcm Druck notwendig. Aus diesen Gründen wird es häufig zweifelhaft sein, ob man es mit einem wahren Pseudogleichgewicht wie beim Phenol zu tun hat, oder ob die eine der beiden Phasen nur im Zustande tiefer Unterkühlung, in dem die Umwandlungsgeschwindigkeit klein ist, sich befindet.

Bei einigen Kristallarten, die in einem gewissen Zustandsfelde ihrer Stabilität nach nicht zu unterscheiden sind, drängt sich die Vermutung auf, daß ihre Zustandsdiagramme dem des Phenols ganz analog sein könnten.

Einige hypothetische Fälle von Pseudogleichgewichten bei polymorphen Kristallarten.

Es gibt Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Kristallformen bekannt sind, die sich aber auch in Berührung miteinander nicht umwandeln, so daß man im Zweifel ist, welche der beiden Formen die stabilere ist. Erhitzt man die dichtere Form, so geht sie in die weniger dichte über, bei der Abkühlung tritt aber nicht die Rückumwandlung ein. Zu dieser Klasse von Stoffen gehört das Calciumkarbonat, das als Calcit und Aragonit aus Lösungen kristallisiert. Erhitzt man den Aragonit, so wird er bei schwacher Rotglut trübe und zerfällt ohne Gewichtsverlust zu einem Pulver.[1] Die Energiedifferenz zwischen Calcit und Aragonit ist klein und beträgt nach Le Chatelier[2] bei 20° 6 g-Kal. pro 1 g. Das Volumen des Kalkspates bei 20° beträgt 0,367 ccm pro 1 g, das des Aragonits 0,340 ccm. Die Analogie des Verhaltens des Aragonits II und des Calcits I mit den beiden Kristallarten des Phenols springt in die Augen (Fig. 32). Überschreitet die Temperatur die Grenze *A C* des Pseudogleichgewichtes,

[1] E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **21**, S. 157. 1831; G. Rose, Pogg. Ann. **42**, S. 360, 1837.

[2] H. Le Chatelier, Compt. rend. **116**, S. 390, 1893.

so tritt die Umwandlung des Aragonits in Calcit ein. Die Umwandlung des Calcits in Aragonit könnte erst nach Überschreitung der Limitkurve *CB* oder der Umwandlungskurve (1, 2) eintreten.

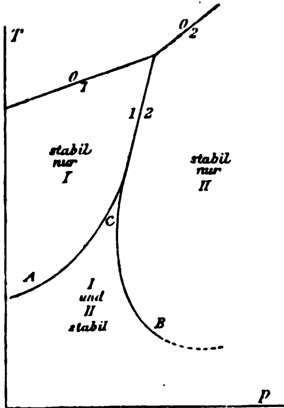


Fig. 32.

Dieses Diagramm gilt auch wahrscheinlich für den Kohlenstoff, als Graphit I und als Diamant II. Nach Moissan[1]) geht der Diamant in der Nähe von 3000° beim Druck $p = 1$ in Graphit über. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20° 0,45 ccm pro 1 g und das des Diamants 0,28 ccm. Die Umwandlungswärme von Diamant in Graphit ist 42 g-Kal pro 1 g (Berthelot). Es muß der Versuch entscheiden, ob in diesem Fall die Umwandlungskurve (1, 2) bei erreichbaren Drucken liegt.

Beide Stoffe, das Calciumkarbonat und der Kohlenstoff, kristallisieren bei gewöhnlichem Druck aus Lösungsmitteln in beiden Kristallarten. Aragonit kristallisiert aus heißen wässerigen Lösungen, Calcit aus kalten (G. Rose), Graphit kristallisiert aus Eisen bei langsamer Abkühlung, Diamant bei schneller Abkühlung (Moissan).

Für einige Stoffe ist nach einer Drucksteigerung ein dauernder Übergang in eine dichtere Kristallart bekannt geworden. Nach W. Spring[2]) vergrößern Chlor-, Brom-, Jodkalium unter dem Drucke von 10000 Atm. ihr spezifisches Gewicht erheblich. Ob diese Zunahme der Dichte beim Erhitzen verschwindet, ist bisher leider nicht untersucht worden.

Nach Vernadsky (Bull. soc. fr. miner. **12**, S. 446 u. **13**, S. 257) geht der dichteren Cyanit (Disthen), Dichte 3,56, bei 1350° in Sillimanit, Dichte 3,24, über, nach dem Abkühlen hat man Sillimanit. Nach Versuchen von F. Dreyer wird der Cyanit beim Aufschließen mit Natronhydrat bei 700° langsamer zersetzt als der Sillimanit. Einige ähnliche Erhitzungsversuche an verschiedenen Mineralien ergaben beim Spodumen eine auffallende Än-

---

[1]) H. W. Bakhuis Rozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte S. 179, 1901.

[2]) W. Spring, Rapports présentés au Congrès international de Physique **1**, S. 402, 1900.

derung der Dichte, 3,17 ungeglüht und 2,94 10 Stunden über dem Bunsenbrenner geglüht. Der ungeglühte Spodumen ist in Flußsäure nicht merklich löslich, von 12 Stunden lang geglühtem lösen sich schnell 89 Proz.

Mit diesen Angaben über die Reaktionsfähigkeit jener Minerale stimmen auch die Angaben von J. Lemberg (Zeitschr. der deutsch. geolog. Ges. **33**, S. 605, **37**, S. 585 u. 654) überein.

Beim Erhitzen vieler amorpher Stoffe tritt ein einmaliges Erglühen, eine starke Wärmeabgabe unter bleibender Kontraktion ein. Zum Beispiel bei der Titansäure, Tantalsäure, Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonsaurem Kupferoxyd, und nach Th. Scheerer[1]) beim Gadolinit, Orthit, Allanit gewisser Fundstätten. Bei anderen amorphen Stoffen geht bei der Temperatursteigerung die Kristallisation weniger schnell ohne Erglühen vor sich, so z. B. bei den Metallsulfiden (W. Spring Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, S. 553, 1895) oder bei vielen Silikaten, Boraten u. s. w. Alle diese Fälle können aber nicht für Pseudogleichgewichte erklärt werden, bevor nicht der kristallisierte Stoff durch Druckerhöhung in den amorphen Zustand übergeführt worden ist.

Die Volumenfläche.

Die Zustandsdiagramme auf der pT-Ebene haben vor allen anderen Zustandsdiagrammen den Vorteil, daß in ihnen die Änderungen der Aggregatzustände der Stoffe in Abhängigkeit von zwei unabhängigen Variabeln (Parametern) dargestellt werden, die der direkten Bestimmung am leichtesten zugänglich sind. Es ist ungleich leichter, den Druck und die Temperatur, als besonders bei höheren Drucken das Volumen oder den Energieinhalt eines Stoffes zu bestimmen. Die Zustandsdiagramme auf der pT-Ebene sind die Diagramme der Praxis.

Ist für einen Stoff das pT-Diagramm bekannt, so können beliebige Eigenschaften des Stoffes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck durch Flächen über der pT-Ebene

[1]) Th. Scheerer, Pogg. Ann. 15, S. 493, 1840.

dargestellt werden, wenn man auf der pT-Ebene Senkre deren Länge der betreffenden Eigenschaft in jedem Zustandspu proportional ist, errichtet und durch die oberen Endpunkte Senkrechten eine Fläche legt. Konstruiert man diese Fläc nur für absolut stabile Zustände, so steht über jeder Gle gewichtskurve auf der pT-Ebene eine Diskontinuität der Eig schaftsfläche.

Herr B. P. Weinberg hat in Ausführung dieses Vorschla die Volumenfläche für einen idealen Stoff mit vollständig a



Fig. 33.

gebildeter Schmelzkurve modelliert. Fig. 33 gibt die Photograp dieser Fläche. Die linke, dem Beschauer zugewandte Ecke Modelles ist der Anfangspunkt des Koordinatensystems, von d aus die absolute Temperatur in der Richtung vom Beschau wächst. Die Drucke wachsen von links nach rechts und Volumina sind proportional den senkrechten Entfernungen Punkte der V-Flächen von der pT-Ebene.

Die Flächen, welche senkrecht auf der pT-Ebene steh geben die diskontinuierlichen Volumenänderungen bei den Än

ungen der Aggregatzustände, man könnte dieselben als Δv-Flächen bezeichnen.

Die senkrechte Projektion der Kurve *ab* auf der $p\,T$-Ebene, oder die Schnittkurve, in der die Δv-Fläche *abc* die $p\,T$-Ebene schneidet, gibt die Dampfspannungskurve; *b* ist der kritische Punkt, in dem Δv Null wird.

Der Senkrechten, in welcher sich die Δv-Flächen für die Verdampfung der Flüssigkeit *abc*, für die Verdampfung des Kristallisierten *adhi* und für die Schmelzung *cde* schneiden, entspricht auf der $p\,T$-Ebene der Tripelpunkt, Dampf, Flüssigkeit und Kristall.

Die Volumenänderungen beim Schmelzen, die senkrechten Abstände der beiden Kanten *ce* und *de*, nehmen mit steigendem Druck und steigender Temperatur ab und gehen im Punkte *e* durch den Nullwert, dem entspricht, daß die Volumenfläche der Flüssigkeit bei Drucken unterhalb des Punktes *e* über der Volumenfläche des Kristallisierten liegt und bei höheren Drucken die umgekehrte Lage hat, deshalb wird die Fortsetzung der Δv-Fläche *dce* rechts vom Punkte *e* für den Beschauer unsichtbar und zwar bis zum Punkte *f*, in dem die Schmelzwärme R_p durch den Nullwert geht. Dann wird die Δv-Fläche bis zum Punkte *g* wieder sichtbar und verschwindet bei diesem Punkte wieder hinter der Kante *gh*. Durch die Punkte *g* und *e* geht die räumliche, neutrale Kurve, auf der Δv durch den Nullwert geht. Verlängert man die Volumenfläche isotroper Zustände, indem man die Volumenfläche über die Kante *ce* hinaus bis zur Kante *dg* kontinuierlich verlängert, so schneidet diese Volumenfläche, die der unterkühlten Flüssigkeit, die Volumenfläche des Kristallisierten in einer Kurve, welche durch die Punkte *g* und *e* geht; die Projektion dieser Schnittkurve auf der $p\,T$-Ebene gibt die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist. Der Punkt *e* entspricht auf der $p\,T$-Ebene dem maximalen Schmelzpunkt, der Punkt *g* dem minimalen Schmelzpunkt.

Der Kante *ih*, der Schnittlinie der Δv-Flächen für die Verdampfung des Amorphen und des Kristallisierten, entspricht auf der $p\,T$-Ebene der Tripelpunkt: Dampf, Amorphes und Kristall.

Denkt man sich durch die Volumenflächen Ebenen senkrecht zur p-Achse und parallel der $v\,T$-Ebene gelegt, so sind die Schnittkurven dieser Ebenen und der Volumenfläche die Isobaren. Ihre

Projektionen auf der vT-Ebene geben das vT-Diagramm, bestehend aus einer Schar von Isobaren. Würde man die Volumenänderungen für die Verdampfung und die Schmelzung in demselben Diagramm zur Darstellung bringen wollen, so würden sich die Isobaren bei kleineren Volumen so zusammendrängen, daß das Diagramm seine Übersichtlichkeit verlöre. Eine Isobare für einen Druck, der kleiner ist als der kritische Druck, findet man in Fig. 5.

Schneiden Ebenen senkrecht zur T-Achse und parallel der vp-Ebene die Volumenfläche, so erhält man die räumlichen Isothermen, deren Projektion auf der pv-Ebene das Diagramm der Isothermen gibt. Auch dieses wird durch Zusammendrängung der Isothermen bei kleinen Volumen unübersichtlich. Eine Isotherme für eine Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur findet man in Fig. 4.

Die Ebenen, welche senkrecht zur v-Achse die Volumenfläche schneiden, geben die räumlichen, isometrischen Kurven. Ihre Richtung wird durch die Gleichung:

$$\frac{d_v p}{d T} = \frac{\frac{d_p v}{d T}}{\frac{d_T v}{d p}}$$

bestimmt. Diese Kurven sind fast geradlinig und strahlen auf der Tp-Ebene von den Gleichgewichtskurven aus. Soviel bisher bekannt, nimmt mit abnehmendem Volumen der Quotient $d_v p/dT$ zu.

Die Energiefläche.

Die mit diesem Namen bezeichnete Fläche gibt die Wärmemengen ΔQ_p, welche der Masseneinheit des Stoffes bei konstantem Druck zugeführt werden müssen, damit dieselbe um einen gewissen Temperaturbetrag erwärmt wird. Hierbei wird eine gewisse Arbeit A_p geleistet und der Energieinhalt um einen Betrag ΔU geändert. Durch die einschränkende Bedingung der Erwärmung unter konstantem Druck ist die Bedeutung der Energiefläche eine wesentlich beschränktere als die der Volumenfläche.

gelangt bei Änderung von p und T auf verschiedenen Wegen demselben Wert des Volumens, nicht aber erfordern diese erungen von p und T dieselben Wärmemengen, diese sind Wege, auf dem sich p und T ändert, abhängig. Infolgesen können aus dieser Energiefläche nur die Energieisobaren, nt die Isothermen oder isometrischen Kurven der Energien abeitet werden.

In Fig. 34 überblickt man die Fläche, welche durch die dpunkte von Senkrechten, die auf der pT-Ebene errichtet und



Fig. 34.

roportional den Werten Q_p sind, geht. Die auf der pT-Ebene nkrechten Flächen bestehen aus einer Schar von Senkrechten if der pT-Ebene, welche proportional sind den Wärmemengen, e bei konstantem Druck dem Stoff zugeführt oder entzogen erden müssen, um die Masseneinheit desselben aus einem ggregatzustande in den anderen überzuführen. Auf der Fläche iks von ih liegen die Verdampfungswärmen des Amorphen, if der Fläche $ihad$ die des Kristalls und auf der Fläche acb Verdampfungswärmen der Flüssigkeit. Auf der Fläche $cdef$ gen die Schmelzwärmen des Kristallisierten und auf der Fläche hgf,

die Kristallisationswärmen des Amorphen. In all diesen Wärmemengen ist mit eingeschlossen die äußere Arbeit bei konstantem Druck, welche durch die Volumenänderung bei Ändernng des Aggregatzustandes bedingt wird.

Bei *b*, dem kritischen Punkt, wird die Verdampfungswärme der Flüssigkeit Null und bei *f* geht die Schmelzwärme des Kristalls durch den Nullwert.

Die Q_p-Fläche des Dampfes steigt mit der Temperatur zuerst geradlinig, dann etwas schneller als die Temperatur wächst, an, entsprechend dem Umstande, daß die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p für Gase bei höheren Temperaturen eine lineare Funktion der Temperatur ist. Bei kleineren Drucken sind die Schnitte senkrecht zur $Q_p\,T$-Ebene auf dieser Fläche parallel der $p\,T$-Ebene, weil für Gase bei kleinen Drucken c_p unabhängig vom Druck ist.

In den Schnitten senkrecht zur p-Achse sind die Isobaren der Fläche von der $p\,T$-Ebene fort gekrümmt, entsprechend dem Umstande, daß die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p eine lineare Funktion von der Temperatur sind, und $Q_p = \int c_p\,dT$ ist. Tangenten an die Fläche senkrecht der p-Achse haben eine Neigung zur $p\,T$-Ebene, die den c_p-Werten proportional ist. Da die spezifischen Wärmen des Dampfes und des Kristallisierten kleiner sind als die der Flüssigkeit, so sind jene Flächen zur $p\,T$-Ebene weniger geneigt als die der Flüssigkeit.

In der Richtung steigender Drucke fällt die Q_p-Fläche, weil

$$\frac{dc_p}{dp} = -\frac{T d^2 v}{d T^2}$$

ist, und $d^2 v / d T^2$ durchweg als positiv anzunehmen ist.

Die Fläche der Schmelzwärmen, der Diskontinuitätssprung $d\,e\,f$, hat bis zu Drucken etwas über dem Maximum der Schmelzkurve e eine konstante, vom Druck und der Temperatur unabhängige Breite, was dem Erfahrungssatze, daß die Schmelzwärme R_p auf der Schmelzkurve sich nicht merklich ändert, entspricht.

Für Stoffe, bei denen der untere Ast der Schmelzkurve $h\,g\,f$ fehlt, braucht man sich nur einen Schnitt senkrecht zur $p\,T$-Ebene zu denken, der den überflüssigen Teil abschneidet.

— — ———·· —

Das Volumen-Entropie-Diagramm.[1])

a. Tripelpunkte.

Das Diagramm auf der $p\,T$-Ebene leidet in einer Beziehung an einer Unvollständigkeit, es sagt nichts über die Mengen des Stoffes, die in verschiedenen Phasen verteilt sind, aus. Will man auch die Mengen angeben, so müssen andere Parameter gewählt werden. Von allen möglichen Diagrammen dieser Art hat ein Diagramm ganz besondere Vorzüge, nämlich das Volumen-Entropie-Diagramm.

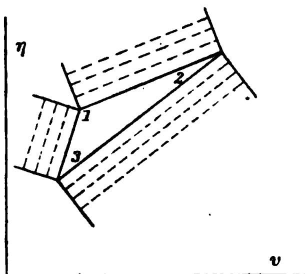


Fig. 35.

Trägt man für die Masseneinheit des Stoffes auf der Abszissenachse die Volumina, v, und auf der Ordinatenachse die Entropien, η, des Stoffes auf, so erhält man für einen Tripelpunkt drei getrennte Punkte, deren Koordinaten für jede der Phasen die Volumina und Entropien der Masseneinheit des Stoffes geben, nämlich die Punkte 1, 2 und 3 (Fig. 35), deren Verbindungen untereinander ein Dreieck bilden. Sind die Entropien und Volumina der Masseneinheit der drei Phasen η_1, η_2, η_3 und v_1, v_2, v_3 gegeben, so erfährt man, wenn μ, ϱ und $1-\mu-\varrho$ die Bruchteile der Masseneinheit, welche in den drei Phasen 1, 2 und 3 verteilt ist, bezeichnen, das Volumen und die Entropie des aus drei Phasen bestehenden Systems durch die Gleichungen:

$$v = \mu v_1 + \varrho v_2 + (1-\mu-\varrho) v_3,$$
$$\eta = \mu \eta_1 + \varrho \eta_2 + (1-\mu-\varrho) \eta_3.$$

Die Koordinaten v und η geben also den Schwerpunkt des Dreiecks, wenn die Massen μ, ϱ und $1-\mu-\varrho$ in den Eckpunkten des Dreiecks verteilt sind. Alle möglichen Zustände eines Stoffes, die derselbe, in drei Phasen verteilt, bei Änderung des Volumens annehmen kann, werden durch Punkte, die in die Dreiecksfläche 1 2 3, fallen, dargestellt. Wird durch Volumen-

---

[1]) J. Willard Gibbs, Thermodynamische Studien S. 25—39.

änderung die Menge einer Phase gerade zum Verschwinden gebracht, so wird der Zustand des jetzt in zwei Phasen verteilten Stoffes durch einen Punkt auf einer der Dreiecksseiten dargestellt.

Ändert man den Druck und die Temperatur ein wenig und zwar so, daß die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht bleiben, so rückt der Punkt, welcher den Zustand des Stoffes bestimmt, von der Dreiecksseite ab und kommt auf eine Gerade, die parallel ist der Dreiecksseite. Diese Parallelen sind begrenzt, und legt man durch ihre Endpunkte Gerade, so stehen diese senkrecht auf den Dreiecksseiten, wie in Fig. 35 angedeutet ist. Die Entropie und das Volumen des Zweiphasensystems sind durch einen Punkt der Parallelen gegeben, welcher ihr Schwerpunkt ist, wenn man in den Endpunkten derselben die Massen des Stoffes in beiden Phasen anbringt.

Es fragt sich nun, in welcher Beziehung die Richtungen der Gleichgewichtskurven auf der Tp-Ebene zu den Richtungen der Gleichgewichtsflächen in der Nähe der Dreiecksseiten auf der ηv-Ebene stehen. Die Richtung einer Dreiecksseite ist durch den Quotienten

$$\frac{\Delta \eta}{\Delta v} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1}$$

gegeben, dieser ist gleich der Tangente des Winkels, den die Dreiecksseite mit der v-Achse bildet. $\Delta \eta$ ist aber gleich der entsprechenden Umwandlungswärme R_p, gemessen in mechanischem Maße, dividiert durch die Temperatur des Tripelpunktes: $\Delta \eta = R_p / T_0$. Demnach folgt

$$\frac{\Delta \eta}{\Delta v} = \frac{R_p}{T_0 \Delta v} = \left(\frac{d p}{d T}\right),$$

und für die Richtung der senkrecht die Dreiecksseiten verlassenden Gleichgewichtsebenen

$$-\frac{\Delta v}{\Delta \eta} = \left(\frac{d T}{d p}\right) \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta v}{\Delta \eta} = -\left(\frac{d T}{d p}\right).$$

Errichtet man auf den Seiten des Dreiecks Senkrechte, die vom Dreieck aus ausstrahlend in einem beliebigen Punkte innerhalb desselben sich treffen, und druckt nach einer Drehung von 180^0 um die η-Achse dieses Liniensystem auf der Tp-Ebene ab, so erhält man die Richtung der Gleichgewichtskurven im Tp-Diagramm.

Jene Stücke der Senkrechten auf den Dreiecksseiten bis zum Punkte, in dem sie sich treffen, entsprechen den Gleichgewichts-

kurven absoluter Stabilität, ihre Verlängerungen über diesen Punkt hinaus sind zum Teil realisierbar, aber von nicht absoluter Stabilität. Da die Verlängerung einer der Senkrechten über den Schnittpunkt der drei Senkrechten hinaus immer zwischen zwei andere Senkrechte fallen muß, so folgt, daß im Tp-Diagramm die Verlängerung einer der absolut stabilen Gleichgewichtskurven über den Tripelpunkt hinaus, wobei sie die absolute Stabilität verliert, zwischen zwei absolut stabile Gleichgewichtskurven fallen muß. Dieser Satz hat sich dem Verfasser seit Anfang des Jahres 1899 beim Aufsuchen von Umwandlungs- und Schmelzkurven, sowie bei der Kontrolle von Zustandsdiagrammen als sehr nützlich erwiesen.

In dem Falle, in welchem es sich um zwei Schmelzkurven und eine Umwandlungskurve handelt, nimmt dieser Satz folgende Spezialform an: die Schmelzkurve, welche bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes absolut stabile Gleichgewichte darstellt, kann nur steiler verlaufen, einen größeren dT/dp-Wert haben, als die andere Schmelzkurve. Infolgedessen kann eine Krümmung der Schmelzkurven zur Druckachse ihren Grund nie im Auftreten neuer polymorpher Modifikationen haben.

Jetzt folgt auch unmittelbar der Satz von Duhem.[1]) Da für die größte Volumendifferenz $\Delta\eta/\Delta v$ den kleinsten Wert hat, so wird im Tripelpunkt vor allen anderen Gleichgewichtskurven die der größten Volumendifferenz entsprechende Gleichgewichtskurve den größten dT/dp-Wert, also den steilsten Verlauf, haben. Folglich wird ein Punkt, der sich parallel der p-Achse bewegt, von den drei Gleichgewichtskurven und ihren Verlängerungen nicht absoluter Stabilität immer an zweiter Stelle die Kurve, der die größte Volumenänderung zukommt, schneiden.

Die Gleichungen, welche die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen in einem Tripelpunkte verbinden, sind folgende:

(1) $$\Delta v_{12} + \Delta v_{23} - \Delta v_{13} = 0\,.$$

Vollzieht man also in einem Tripelpunkte einen Kreisprozeß, indem man die Masseneinheit des Stoffes, die sich ursprünglich in der Phase 1 befindet, in die Phase 2, dann in die Phase 3, und schließlich in die Phase 1 überführt, so ist die Summe der

[1]) P. Duhem, Mecanique chimique 2, S. 93, 1898 und Zeitschr. f. phys. Chem. 8, S. 367, 1891.

äußeren Arbeiten bei diesem isothermen und isobaren Kreisprozeß, wenn Gleichung (1) gilt, gleich Null. Daraus folgt für die Umwandlungswärmen die Gleichung:

(2) $$R_{12} + R_{23} - R_{13} = 0 .$$

Ferner gelten die Gleichungen:

(3) $$\left(\frac{d\,T}{d\,p}\right)_{12} = \frac{\varDelta\, v_{12}\, T_0}{R_{12}}, \quad \left(\frac{d\,T}{d\,p}\right)_{23} = \frac{\varDelta\, v_{23}\, T_0}{R_{23}}, \quad \left(\frac{d\,T}{d\,p}\right)_{13} = \frac{\varDelta\, v_{13}\, T_0}{R_{13}} .$$

Sind je zwei der $\varDelta v$- und R-Werte bekannt, so ist das Dreieck im ηv-Diagramm bestimmt und auch die $d\,T/d\,p$-Werte können konstruiert werden. In praxi ist es aber viel leichter, die Richtung einer Gleichgewichtskurve zu bestimmen, als die Bestimmung einer Volumenänderung oder Umwandlungswärme besonders bei höheren Drucken auszuführen. Sind die $d\,T/d\,p$-Werte bekannt, so ist damit eine Schar von Dreiecken, die dem Fundamentaldreiecke ähnlich sind, konstruierbar. Ist ferner noch ein $\varDelta v$-Wert, oder, was seltener vorkommt, ein R-Wert bekannt, so ist das Fundamentaldreieck bestimmt; dann können alle übrigen $\varDelta v$- und η- bez. R-Werte direkt im ηv-Diagramm abgelesen werden. Über diese Sätze ist auch nachzulesen bei E. Riecke [1], L. Natanson [2] und H. W. Bakhuis Roozeboom. [3]

Um eine leichte Übersicht über die Beziehungen der Gleichgewichtskurven zum Fundamentaldreieck zu geben, sind für drei Fälle die Fundamentaldreiecke auf den ηv- und die Gleichgewichtskurven auf den Tp-Ebenen konstruiert worden (vgl. Figg. 36a bis 38b).

Auf den Tp-Ebenen sind die Richtungen der Kurven absolut stabilen Gleichgewichtes im Tripelpunkt durch voll ausgezogene Linien gegeben, während ihre Verlängerungen über den Tripelpunkt hinaus punktiert worden sind. Die Dimensionen der Fundamentaldreiecke sind zum Teil nicht ganz entsprechend den realen Verhältnissen wiedergegeben, worauf auch das Fehlen eines Maßstabes hinweist.

Das erste Paar der Diagramme soll das Fundamentaldreieck und die Lage der Gleichgewichtskurven im Tripelpunkt für den

[1]) E. Riecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, S. 411, 1890.

[2]) L. Natanson, Wied. Ann. 42, S. 178, 1891.

[3]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte 1, S. 94, 1901.

l, daß die Zahlen 1, 2 und 3 Dampf, Flüssigkeit und Kristall eichnen, wiedergeben. In den meisten dieser Fälle würden ›r, wenn die Dreiecksseite (2 3) die gezeichnete Länge bei-

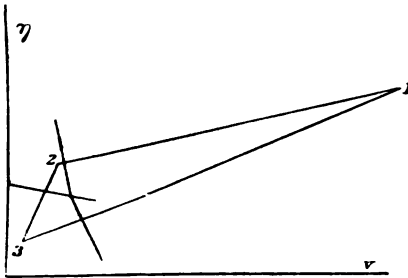


Fig. 36 a.

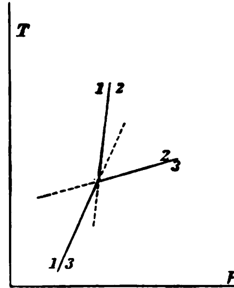


Fig. 36 b.

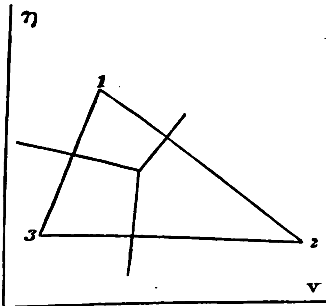


Fig. 37 a.

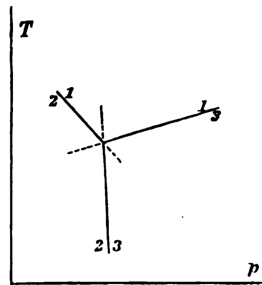


Fig. 37 b.

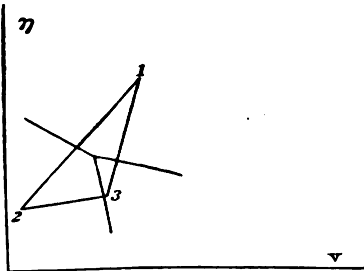


Fig. 38 a.

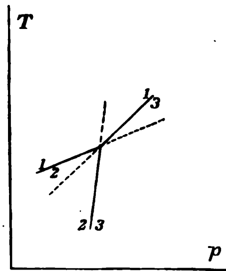


Fig. 38 b.

hält, die beiden anderen Dreiecksseiten viel länger als im Diaamm werden. Infolgedessen wird auch der Winkel, den die iden Gleichgewichtskurven (1 2) und (1 3) bilden, viel kleiner erden. Bekanntlich ist dieser Winkel in den meisten Fällen

so klein, daß es schwierig ist, den Knick beim Übergang von der Dampfspannungskurve der Flüssigkeit zu der des Kristalls nachzuweisen. Man hätte sich diesen Nachweis erheblich erleichtern können, wenn man Stoffe untersucht hätte, deren spezifisches Dampfvolumen im Tripelpunkt möglichst klein ist, z. B. Phosphoniumchlorid, in dessen späterhin folgenden Realdiagramm die Winkel, unter denen sich die drei Gleichgewichtskurven schneiden, recht erheblich sind.

Dieses Diagramm bringt ferner noch die Lage der Gleichgewichtskurven in einer Reihe von Tripelpunkten zur Anschauung, bei denen zwei Arten von Kristallen mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind. Der Kurve (2 3) entspricht dann die Umwandlungskurve beider Kristallarten und die Kurven (1 2) und (1 3) den Schmelzkurven beider Kristallarten. Ein solcher Tripelpunkt ist bei der Kohlensäure realisiert worden. Man findet hierüber Näheres im Realdiagramm der Kohlensäure.

Eine andere Art von Tripelpunkten wird durch die Diagramme 37a und 37b veranschaulicht, welche die Verhältnisse beim Tripelpunkt für Wasser (1), gewöhnliches Eis (2) und das Eis III (3) wiedergeben. Diesem Tripelpunkt ganz analog ist der für Wasser, gewöhnliches Eis und Eis II. Realdiagramme hierüber findet man späterhin. Ein ferneres Beispiel findet sich beim Jodsilber. Die Kurve (1 2) würde der Umwandlung des gelben in das rote Jodsilber entsprechen, die Kurve (2 3) der Umwandlung des gelben Jodsilbers in eine über 3000 kg stabile Modifikation, während die Kurve (1 3) noch nicht realisiert worden ist. Ein Fall, in dem die Umwandlungskurve (2 3) bei sonst analogen Verhältnissen mit steigender Temperatur von kleineren zu höheren Drucken geht, kommt beim Ammoniumnitrat vor.

Während bei den obigen Fällen eine mit steigender Temperatur zu höheren Drucken steigende Schmelzkurve beim Tripelpunkt in eine Schmelzkurve und eine Umwandlungskurve auseinanderfällt, kommt auch der entgegengesetzte Fall, den die Diagramme Fig. 38 veranschaulichen, vor. Beispiele für diesen Fall findet man beim Schwefel, bei der Essigsäure und dem Jodmethylen, wie später gezeigt wird. Fälle, bei denen ceteris paribus die Umwandlungskurve (2 3) mit steigender Temperatur zu kleineren Drucken geht, sind bisher noch nicht aufgefunden worden.

Von den Gleichgewichtskurven im Tripelpunkt können nicht zwei Kurven zusammenfallen, z. B. eine Schmelzkurve mit einer Umwandlungskurve, da sonst auch die dritte Gleichgewichtskurve mit ihnen zusammenfallen, und die Gleichung

$$\frac{\Delta v_{12}}{R_{12}} = \frac{\Delta v_{23}}{R_{23}} = \frac{\Delta v_{13}}{R_{13}}$$

gelten würde. Die Tatsache, daß diese Gleichung in keinem Tripelpunkt besteht, beweist, daß die Änderung der potentiellen Energie der Moleküle bei der Kristallisation in keinem engeren Zusammenhang mit der Volumenänderung während derselben steht.

Dagegen wäre es möglich, daß, wenn die Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes sowie ihre Entropien gleich werden, ein Kristall mit diesen beiden Phasen im kritischen Punkt der Flüssigkeit im Gleichgewicht sich befinden könnte. Es würde dann, wie sich leicht ableiten läßt, die Schmelzkurve in einem Knick an den Endpunkt der Dampfspannungskurve ansetzen, doch die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammentreffens ist sehr gering.

b. Vervollständigung des $\eta\,v$-Diagrammes.

Die Zustandsdiagramme eines Stoffes mit einer vollständig entwickelten Schmelzkurve auf der $\eta\,v$-Ebene und auf der $p\,T$-Ebene übersieht man auf Figg. 39 und 40.

Die Entropien und Volumina der Masseneinheiten der drei Phasen, die im Tripelpunkte 1′ 2′ und 3′ als Dampf, Flüssigkeit und Kristall miteinander in Berührung sind, geben die Dreiecksecken 1′, 2′ und 3′, und für den Tripelpunkt: Dampf, Glas, und Kristall die Dreiecksecken 1″, 2″ und 3″. Beim Übergange von der $\eta\,v$-Ebene zur $p\,T$-Ebene schrumpfen diese Dreiecke zu den Punkten 1′, 2′ und 3′ bezw. 1″, 2″ und 3″ zusammen.

Die η- und v-Werte von Dampf und Flüssigkeit liegen, wenn diese beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht sind, auf der Kurve 2′ a 1′, und zwar auf der rechten Seite der Kurve die Zustandspunkte des Dampfes und auf der linken die der Flüssigkeit. Die gerade Verbindungslinie zweier Punkte für Dampf und Flüssigkeit, die im Gleichgewicht sind, gibt die Entropien und Volumina für die Masseneinheit der Systeme, in denen wechselnde Mengen von Dampf und Flüssigkeit vorhanden sind. Mit der

Entfernung von der Dreiecksseite 1′, 2′ drehen sich diese Geraden von links nach rechts, wodurch mit steigender Temperatur die Entropiedifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit abnimmt, ebenso

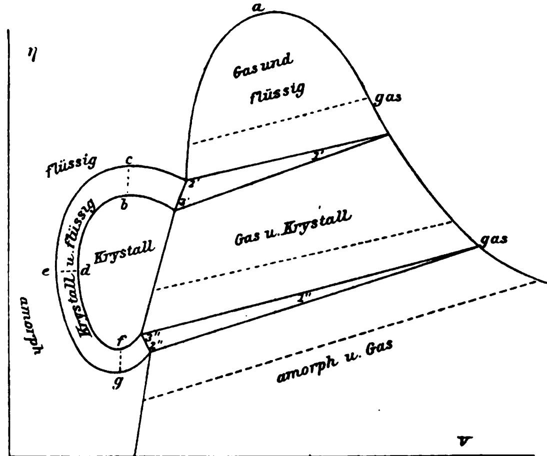


Fig. 39.

nimmt die Volumendifferenz ab und im kritischen Punkte *a* werden beide Differenzen Null. Beim Übergange ins *p T*-Diagramm schrumpft die Fläche 2′ *a* 1′ zur Dampfspannungskurve der

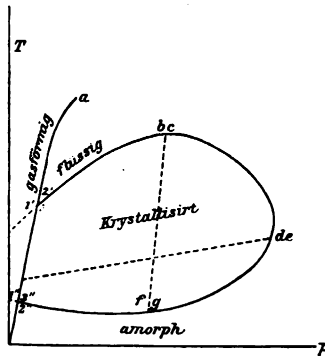


Fig. 40.

Flüssigkeit 2′ *a* zusammen, ebenso die Fläche 3′, 1′, 3″, 1″ zur Dampfspannungskurve des Kristalls und die Fläche unter der Dreiecksseite 2″, 1″ zur Dampfspannungskurve des Amorphen.

Der Schmelzkurve auf der $p\,T$-Ebene entspricht ein ringförmiger Flächenstreifen auf der $\eta\,v$-Ebene. Dem maximalen Schmelzpunkt $b\,c$ im $p\,T$-Diagramm entspricht die auf der v-Achse senkrechte Gerade $c\,b$. $c\,b$ steht senkrecht zur v-Achse, weil die Volumendifferenz zwischen Schmelze und Kristallisiertem Null ist. Während auf der $p\,T$-Ebene in diesem Punkt $d\,T\,/\,dp = 0$ ist, wird auf der $\eta\,v$-Ebene in diesem Punkt $d\,\eta\,/\,d\,v = \infty$.

Dem Punkte $d\,e$ auf der $p\,T$-Ebene, in dem $d\,T\,/\,dp = \infty$ ist, entspricht auf der $\eta\,v$-Ebene die Horizontale $e\,d$, auf der $d\,\eta\,/\,d\,v = 0$ ist. Die neutralen Kurven $b\,c$, $f\,g$ und $e\,d$, auf denen $\Delta\,v$ bezw. R_p durch Null gehen, sind im $\eta\,v$-Diagramm senkrecht auf der v- bezw. η-Achse.

Dadurch, daß die η-Werte in einem durch p und T gegebenen Zustandspunkte vom Volumen des Systems abhängig sind, oder die Mengen der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen sich mit dem Volumen ändern, werden die Gleichgewichtskurven im $p\,T$-Diagramm beim Übergang ins $\eta\,v$-Diagramm zu Flächenstreifen auseinander gezogen. Verlängert man diese Flächenstreifen über die Fläche eines der sie begrenzenden Dreiecke hinaus, so gelangt man zu nicht absolut stabilen Gleichgewichten.

Kontrollen bei der Entwerfung eines Zustandsdiagrammes.

Will man bei Aufstellung von realen Zustandsdiagrammen die Untersuchung auf größere Stücke der Tp-Ebene ausdehnen, so ist man der stärkeren Drucke wegen auf Stahlgefäße angewiesen. Durch Verwendung dieser ist man verhindert, den Stoff während seiner Umwandlung bezw. Schmelzung direkt zu sehen und gezwungen, sich auf die Feststellung von Volumenänderungen zu beschränken. In diesem Umstande ist jedenfalls kein Mangel des späterhin eingehender beschriebenen Verfahrens zur genauen und einwandfreien Bestimmung von Gleichgewichtsdrucken bei konstanter Badtemperatur zu sehen. Dagegen ist es schwierig, manchmal unmöglich, aus Änderungen optischer Eigenschaften eines Stoffes, der sich in einem Glasrohr befindet, auf Zustandsänderungen zu schließen. Noch schwieriger aber ist es unter solchen Umständen, bei konstant erhaltenem Druck auch bei langsamer

Temperaturänderung den Eintritt der Zustandsänderungen der Autopsie nach zu beurteilen. Auch wenn man hierbei sehr vorsichtig manipuliert, wie R. Bunsen zuerst vor 50 Jahren, so würde doch der Fehler einer Temperaturbestimmung auf einige 0,1° steigen können. Der Umstand, daß bei größeren Drucken die Vakuolenbildung zwischen den einzelnen Kristallen, die uns unter gewöhnlichen Bedingungen der Kristallisation das Kristallisierte vom Flüssigen so leicht zu unterscheiden ermöglicht, nicht eintritt, macht die manchem so erwünschte direkte Beschauung des sich umwandelnden Stoffes recht wertlos.

Aber auch außer der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke selbst hat man bei der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen, wenn der Stoff sich im Stahlgefäß der direkten Besichtigung entzieht, noch einige Indizien, die das Diagramm zum Schluß unanfechtbar machen können.

1. Solange man es bei der Änderung von T und p mit dem Gleichgewicht derselben Phasen zu tun hat, und der dT/dp-Wert der Gleichgewichtskurve sich nicht erheblich ändert, geht das Zurückfallen oder -steigen des Druckes, das durch die Volumenänderung bei der Zustandsänderung verursacht wird, mit fast derselben Geschwindigkeit vor sich, weil die bisher untersuchten Zustandsänderungen, auch wenn sie in der Umwandlung von verschiedenen Kristallen ineinander bestehen, sich nach Maßgabe des Wärmezuflusses oder des Wärmeabflusses unter den gegebenen Bedingungen vollziehen. Eine erhebliche Änderung der Geschwindigkeit, mit der die sekundäre Druckänderung vor sich geht, weist also auf eine Änderung mindestens einer der Phasen hin.

2. Auf den Wechsel einer Phase weist auch das Auftreten von Knicken in den Kurvenstücken, welche die einzelnen bestimmten Zustandspunkte der Gleichgewichte verbinden, hin.

3. In einem solchen Knickpunkt treffen immer drei Gleichgewichtskurven ein, deren Lage der S. 123 abgeleiteten Regel entsprechen muß.

4. Schließlich vervollständigt ein systematisches Absuchen des Zustandsfeldes nach weiteren Umwandlungskurven das Diagramm. Zu diesem Zweck wird bei verschiedenen Badtemperaturen sprungweise der Druck um 200—300 kg geändert und nach jeder Druckänderung die ihr folgende sekundäre Druckänderung für 5 Minuten notiert. Ist nach einer der willkürlichen Druck-

änderungen die sekundäre Druckänderung bedeutend größer als bei den übrigen, so ist nach dieser Druckänderung eine Zustandsänderung vor sich gegangen. Nach Auffindung eines Punktes der Gleichgewichtskurve ist es dann gewöhnlich nicht schwer, die Gleichgewichtskurve dieser Zustandsänderung zu verfolgen. Bei diesem systematischen Verfahren können nur Zustandsänderungen mit sehr kleinen Volumenänderungen oder solche, die sich sehr langsam vollziehen, übersehen werden.

Zur Ausarbeitung solcher vollständiger Zustandsdiagramme gehört Zeit und ruhiges, systematisches Vorwärtsschreiten vom Bekannten zum Unbekannten. Die Untersuchung des Jodmethylens erforderte 400 Arbeitsstunden.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit.

(Abgekürzt K.G.)

Die Tatsache, daß die Kristalle Polyeder sind, beweist, daß die K.G. von der Richtung abhängt, denn wäre sie unabhängig von derselben, so wären die Kristalle von einer Kugelfläche begrenzt. Die Richtung, auf die sich die K.G. bezieht, fällt mit der Senkrechten auf der parallel sich selbst beim Wachstum fortrückenden Fläche zusammen und die Abstände der Kristallflächen vom Kristallisationszentrum stehen im Verhältnis der linearen K.G. in verschiedenen Richtungen.

Man hat auch eine andere K.G., welcher der Charakter eines Vektors abgeht, zu bestimmen gesucht und zu diesem Zweck den Stoff in ein Dilatometer gebracht, um aus der Änderung des Volumens pro Zeiteinheit die Menge des Kristallisierenden abzuleiten. Doch hängt diese „räumliche“ Geschwindigkeit von der Anzahl Kristallisationszentren im Stoff, ihrer Lage zueinander und den Bedingungen der Entziehung der Kristallisationswärme ab. Diese Bestimmungen ergaben infolgedessen nicht übereinstimmende Resultate.

Vergleicht man die Gestalt von Kristallen desselben Stoffes, die sich langsam oder schnell gebildet haben, so bemerkt man, daß der Kristall bei langsamer Bildung bedeutend flächenreicher ist. Langsam bildet sich ein Kristall aus einer wenig unter-

kühlten Schmelze oder aus einer wenig übersättigten Lösung, schnell aus tiefer unterkühlten Schmelzen und stärker übersättigten Lösungen. Hieraus folgt, daß die K.G. der verschiedenen Flächen in verschiedener Weise von den Bildungsbedingungen abhängen. Wäre das Verhältnis der verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Bedingungen dasselbe, so müßten alle Flächen sich einander parallel um gleiche Strecken verschieben und die äußere Begrenzung eines Kristalls könnte nicht von den Bedingungen seiner Bildung abhängen. Sind aber die verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren verschiedene Funktionen der Unterkühlung bei der Kristallisation aus der reinen Schmelze des Kristalls oder der Übersättigung bei der Kristallisation aus einer Lösung, so muß sich die äußere Begrenzung des Kristalls mit diesen Veränderlichen ändern, indem die Flächen der Geschwindigkeitsvektoren, die schneller mit jenen Veränderlichen zunehmen, die Entwickelung anderer Flächen unterdrücken oder auch begünstigen. Um das Wachstum eines Kristalls in seiner reinen Schmelze bei verschiedenen Temperaturen beschreiben zu können, wäre also die Abhängigkeit aller seiner Geschwindigkeitsvektoren von der Temperatur zu ermitteln. Die Lösung dieser Aufgabe ist noch im weiten Felde. In Wirklichkeit ist es bisher nur gelungen, bei Stoffen, deren Schmelzen sich stark unterkühlen lassen, den größten Vektor für nur eine Temperatur, nämlich die des Schmelzpunktes, zu messen und von seiner wahren Temperaturabhängigkeit ein richtiges Bild zu erhalten.

D. Gernez[1]) führte die ersten Messungen der linearen K.G. in Abhängigkeit von der Unterkühlung der Schmelze aus. Zu diesem Zwecke dient ein U förmiges Glasrohr mit einer Skala, auf der die Bewegung der sichtbaren Grenze zwischen der unterkühlten Schmelze und den Kristallen verfolgt wird. Die Kristallisation der Schmelze wird durch Impfung hervorgerufen. Gernez maß die K.G. des rhombischen Schwefels und des gelben Phosphors. Es ergab sich, daß in beiden Fällen die K.G. mit wachsender Unterkühlung, also mit abnehmender Temperatur, zunimmt. Die Ursache dieser beispiellosen Temperaturabhängigkeit einer Umwandlungsgeschwindigkeit blieb unaufgeklärt, und nachdem B. Moore[2]) gefunden hatte, daß die K.G. des Phenols

[1]) D. Gernez, Compt. rend. 95, S. 1278, 1882.
[2]) B. Moore, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, S. 545, 1893.

und der Essigsäure vom Durchmesser (zwischen 1 und 7 mm) des Rohres, in dem die Kristallisation vor sich geht, unabhängig ist, gewöhnte man sich daran, in diesem merkwürdigen Befunde die wahre Temperaturabhängigkeit der K.G. zu erblicken.

Die Versuche von Gernez und Moore erstrecken sich aber nur auf ein kleines Temperaturintervall (von ca. 20°) unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Kristalls. Als bei einer Untersuchung des Verfassers mit J. Friedländer dieses Temperaturintervall bedeutend vergrößert wurde, ergaben sich neue Resultate, die zur richtigen Deutung der Temperaturabhängigkeit der K.G. verwertet werden konnten.

Fig. 41 gibt die Abhängigkeit der K.G. für Stoffe mit erheblicher K.G. von der Badtemperatur, bei der die Kristallisation in der unterkühlten Schmelze vor sich geht. Die K.G. wächst, wie Gernez früher gefunden hatte, mit der Unterkühlung, sie wird aber von 20° bis 30° Unterkühlung an von der Temperatur der Schmelze unabhängig.

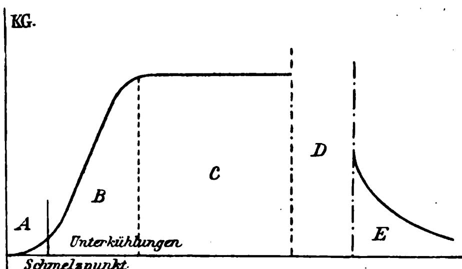


Fig. 41.

Das Benzophenon konnte, weil das spontane Kristallisationsvermögen seiner Schmelze besonders gering ist, bis 100° unter seinem Schmelzpunkt untersucht werden, wobei sich ergab, daß die K.G. desselben bei etwa 100° Unterkühlung stark abnimmt und im Ätherkohlensäurebade unmerklich kleine Werte besitzt. Taucht man ein Rohr von 1 mm Durchmesser, gefüllt mit flüssigem Benzophenon von 0°, in dem die Kristallisation mit konstanter maximaler K.G. (ca. 55 mm pro 1 Minute) vor sich geht, in ein Alkohol-Kohlensäurebad, so wird die Kristallisation alsbald gehemmt, bei der Erwärmung wird die Bewegung der Grenze zwischen Flüssigem und Kristallisiertem bei etwa — 35° merklich und steigt dann bei weiterer Erwärmung schnell auf ihren konstanten maximalen Wert. Diese Temperaturabhängigkeit ist, wie die Untersuchung zahlreicher anderer Stoffe zeigte, typisch für alle Stoffe, deren maximale K.G. mehr als 3 mm pro Minute beträgt.

Im Diagramm Fig. 41 ist die Abhängigkeit der K.G. von der

Temperatur des Bades, gezählt vom Schmelzpunkt des Kristalls, nach tieferen Temperaturen hin für solche Stoffe dargestellt.

Im Temperaturgebiet *A*, 1^0 bis 5^0 unterhalb des Schmelzpunktes, bilden sich von der Impfstelle aus größere, flächenreiche Kristalle, deren Achsen zur Rohrachse sehr verschieden gerichtet sind, infolgedessen erhält man wenig übereinstimmende Werte der K.G., die mit der Annäherung an den Schmelzpunkt schnell abnehmen. Thermische Konvektionsströme oder solche, die durch geringe Beimengungen fremder Stoffe in der Schmelze verursacht werden, sind hier von großem Einfluß sowohl auf die K.G. als auch auf die Form der Kristalle. Die Konzentrationskonvektionsströme beschleunigen hier die Kristallisation. In einem breiteren Rohr von 3 mm Durchmesser schritt die Kristallisation des Benzophenons 1^0 unter dem Schmelzpunkt um 10 cm pro 24 Stunden von unten nach oben, während in einem Rohr von 0,5 mm Durchmesser, in dem sich die Konvektionsströme weniger gut ausbilden können, dazu 3 × 24 Stunden nötig waren. Dabei sammeln sich schließlich die Beimengungen im obersten Teil des Rohres an, wodurch durch Erniedrigung des Schmelzpunktes die Kristallisation schließlich ganz zum Stillstand gelangt. Diese Verhältnisse machen wirkliche Messungen im Gebiet *A* unmöglich.

Im Gebiet *B*, etwa 5^0 bis 30^0 unterhalb des Schmelzpunktes, bilden sich im Rohr eine Anzahl parallel der Rohrachse gerichteter Säulen, die vornehmlich an ihren Enden wachsen, wodurch lange Kristallfäden entstehen. Im Anfang des Gebietes *B* liegen die Kristallfäden ausschließlich an den peripheren Teilen des Flüssigkeitszylinders, von denen die Kristallisationswärme schneller abgeführt wird, als aus den zentralen Teilen. Bei großen K.G. wachsen hier ein oder einige Kristallfäden spiralförmig an der Rohrwand. Die Verteilung der Kristallfäden im Rohr gibt für einen mittleren Teil des Gebietes *B* Fig. 42, und für den Anfang des Gebietes *C* Fig. 43. Während im Gebiet *B* die Kristallfäden hauptsächlich an den Rohrwänden wachsen, füllt sich im Gebiet *C* mit fallender Badtemperatur das Innere des Rohres mit Kristallfäden, zwischen denen sich in einiger Entfernung von der sicht-

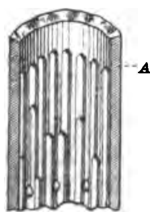


Fig. 42.

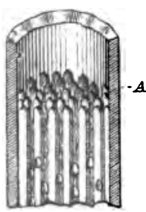


Fig. 43.

baren Kristallisationsgrenze A Hohlräume durch die Kristallisationskontraktion oder durch Ausscheidung von Gasblasen bilden.

Im Temperaturgebiet D sind stationäre K.G. unter den Bedingungen des Wärmeabflusses, wie sie durch Versuche in Glasröhren gegeben sind, nicht zu beobachten. Im Temperaturgebiet E, über dem der fallende Teil der Kurve der K.G. liegt, erkennt man durch den Augenschein, daß zwischen den Kristallen keine Flüssigkeit verbleibt, sondern die ganze Menge der Flüssigkeit in der sichtbaren Kristallisationsgrenze kristallisiert.

Die Änderung der Verteilung der Kristalle in der Kristallisationsgrenze und die Änderung der linearen K.G. mit der Unterkühlung führen zum Schluß:

1. Daß die Kristallisation im Gebiet B durch die freiwerdende Wärme gehemmt wird. Durch Erwärmung der Flüssigkeitsschichten an den sich vorwärts bewegenden Kristallflächen auf die Temperatur des Schmelzpunktes wird die K.G. herabgedrückt, wenn diese Schichten Dimensionen erreichen, welche molekulare Dimensionen übertreffen. Nach Maßgabe der Geschwindigkeit ihrer Abkühlung geht dann die Kristallisation mit einer Geschwindigkeit, die mit wachsender Unterkühlung zunimmt, vor sich, bis die Geschwindigkeit der Abkühlung der Flüssigkeitsschichten so groß wird, daß sich die Kristallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen Geschwindigkeit entwickeln kann.

2. Daß im Temperaturgebiet C die K.G. deshalb einen von der Badtemperatur unabhängigen Wert sich erhält, weil an der Kristallisationsgrenze in diesem Gebiet eine unveränderliche Temperatur, die des Schmelzpunktes, herrscht. Zur Herstellung dieser Temperatur ist in der Kristallisationswärme der zwischen den Enden der Kristallfäden vorhandenen Flüssigkeit, wie die direkte Besichtigung der sichtbaren Kristallisationsgrenze lehrt und die Rechnung zeigt, eine hinreichende Wärmemenge vorhanden. Bezeichnet t_0 die Temperatur des Schmelzpunktes, c''_m die mittlere spezifische Wärme des Kristalls, r_0 die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt, so ergibt sich die Temperatur t, von der aus noch die Temperatur bis auf den Schmelzpunkt steigen kann, wenn die Flüssigkeit vollständig ohne Wärmeverluste kristallisiert, zu

$$t = t_0 - \frac{r_0}{c''_m}.$$

Könnte die Kristallisation so geleitet werden, daß aus der Kristallisationsgrenze keine Wärme verloren geht, so müßte sie von der Temperatur t an von ihrem konstanten maximalen Wert schnell zu fallen beginnen. In Wirklichkeit aber bemerkt man zweierlei Abweichungen, weil jene Bedingung nicht erfüllt ist.

Bei großen K.G. von mehreren 100 mm pro Minute können, wenn das Rohr nicht sehr eng ist, bei der Kristallisation in der Schmelze, deren Temperatur unter t liegt, die von der Kristallisationsgrenze entfernteren Schichten mit der Zeit sich erwärmen, infolgedessen kann es zur keiner stationären Geschwindigkeit kommen und die

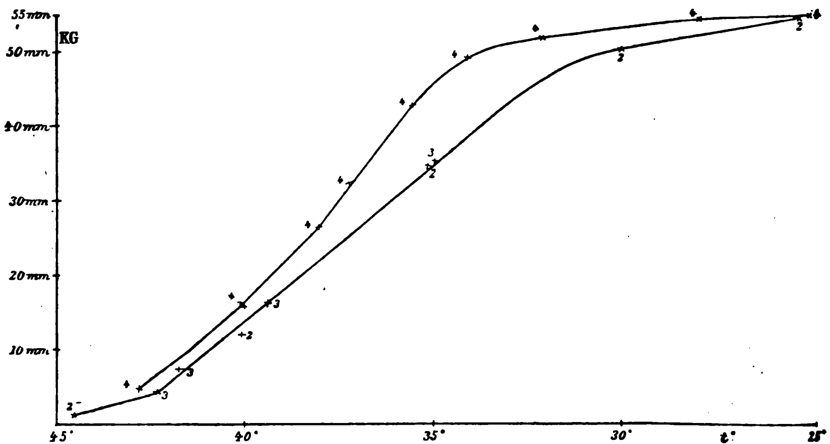


Fig. 44.

K.G. wächst mit der Zeit bis zu ihrem konstanten maximalen Wert, trotzdem die Temperatur der Schmelze sich anfangs unter der Temperatur t befand. (Gebiet D.)

Bei kleinen K.G. unter 4 mm pro Minute ist gewöhnlich die durch Leitung und Strahlung verlorene Wärmemenge so groß, daß es nur zur Ausbildung stationärer Geschwindigkeiten kommen kann und der Abfall der K.G. bei einer Temperatur eintritt, die bedeutend höher liegt als die Temperatur t.

Aus dieser Auffassung der Temperaturabhängigkeit der K.G. ergeben sich einige Folgerungen, die durch die Erfahrung bestätigt werden.

1. Wenn die Geschwindigkeit der Kristallisation im Gebiet B durch mangelhafte Abfuhr der Kristallisationswärme gehemmt wird,

so kann das Resultat Moores, daß die K.G. vom Röhrendurchmesser unabhängig ist, nur bedingte Richtigkeit haben; verringert man den Röhrendurchmesser erheblicher, so muß dadurch im Gebiet *B* ein Anwachsen und im Gebiet *C* eine Abnahme der K.G. hervorgerufen werden, was die Erfahrung bestätigt. Eine noch stärkere Steigerung der K.G. im Gebiet *B* müßte erreicht werden können, wenn man die Wärmeleitung der Stoffe, mit denen die kristallisierende Schmelze in Berührung ist, wesentlich verbessert. Die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Punkte der Fig. 44, in der die K.G. des Benzophenons in Abhängigkeit von der Badtemperatur dargestellt ist, geben die K.G. in Glasröhren vom inneren Durchmesser 6, 1 und 0,18 mm. In den Röhren vom Durchmesser 6 und 1 mm ist eine Verschiedenheit der K.G. nicht bemerkbar, im engsten Rohr ist sie aber deutlich vergrößert. Die K.G. in einem ringförmigen Raume zwischen einem Kupferzylinder *A B* und einer Glasröhre *D C* von 0,1 mm Wandstärke (Fig. 45), die mit dem Kupferzylinder durch das Gummirohr *F E* verbunden ist, geben die Punkte 4. Zwischen 32° und 37° bemerkt man eine starke Vergrößerung der K.G., bedingt durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers. Dasselbe ergab sich auch für andere Stoffe. Infolgedessen darf man behaupten, daß die für die Gebiete *A* und *B* gemessenen K.G. keine einfache Bedeutung haben, sie sind gleich der maximalen konstanten K.G. minus dem hemmenden Einfluß der Kristallisationswärme, der von den Bedingungen der äußeren Wärmeleitung abhängt. Könnte man diese beliebig vergrößern, so würde in einem sehr feinen Flüssigkeitsfaden die Kristallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen konstanten Geschwindigkeit auch bei der Temperatur des Schmelzpunktes vor sich gehen. Die in den Gebieten *A* und *B* wirklich gefundenen K.G. haben für die Feststellung der wahren Temperaturabhängigkeit der K.G. überhaupt keine Bedeutung.



Fig. 45.

b) Aus jener Auffassung der Temperaturabhängigkeit der K.G. folgt ferner: daß bei gleicher K.G. und annähernd gleichen Bedingungen der äußeren Wärmeleitung die Ausdehnung der Gebiete *A*, *B* mit der Schmelzwärme abnehmen muß. Zur Durchführung dieses Vergleiches stehen die K.G. des Benzophenons I

vom Schmelzp. 48,3, die des Benzophenons III vom Schmelzpunkt 25,2 ° und die Umwandlungsgeschwindigkeit des Benzophenons III in das Benzophenon I, die im U-Rohr wie eine K.G. gemessen werden kann, zur Verfügung. In Fig. 46 übersieht man die Abhängigkeit der K.G. des Benzophenons I und III und die der Umwandlungsgeschwindigkeit des Benzophenons III in I in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Die Schmelzwärme des

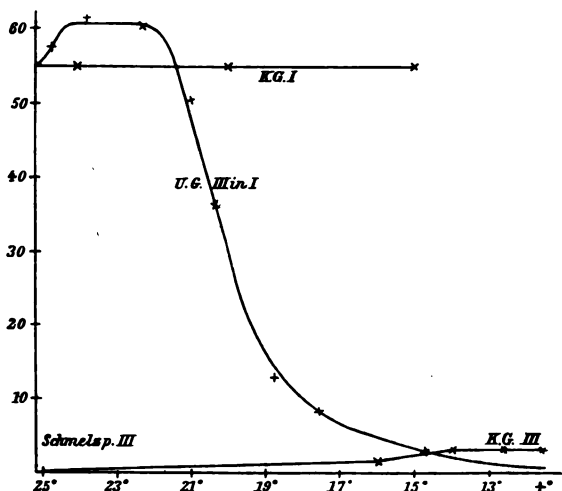


Fig. 46.

Benzophenons I beträgt 23,4 g-cal, die Umwandlungswärme von III in I 3,2 g-cal, also die Schmelzwärme von III 20,2 g-cal. Die Gebiete *A* und *B* erstrecken sich bei der K.G. des Benzophenons I auf ein Temperaturintervall von 20 °, während sie bei der Umwandlungsgeschwindigkeit ein Temperaturintervall von etwas über 1 ° umfassen. Das Gebiet der konstanten maximalen K.G. des Benzophenons I erstreckt sich über 45 °, während das der konstanten maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit sich, entsprechend dem kleinen Wert der Umwandlungswärme, nur über 3 ° erstreckt.

c) Auch die Abhängigkeit kleiner K.G. von der Badtemperatur ergibt sich aus jener Auffassung. Mit der K.G. nimmt die pro Zeiteinheit im U-Rohr freiwerdende Wärmemenge ab, infolgedessen kann das Temperaturgebiet der konstanten maximalen K.G.

C schließlich zu einem Punkt zusammenschrumpfen, so daß sich ein wirkliches Maximum in der Kurve, welche die Abhängigkeit der K.G., von der Badtemperatur darstellt, bildet.

Die Temperatur dieses Maximums müßte sich mit Verkleinerung des Rohrdurchmessers dem Schmelzpunkt nähern, da mit Verbesserung des Abflusses der Kristallisationswärme die Temperatur, bei der alles in der Kristallisationsgrenze kristallisiert, erhöht wird. Fig. 47 gibt die K.G. des Salipyrins I vom Schmelzpunkt 91,8 ^{0} und des Salipyrins II vom Schmelzpunkt 86,3 ^{0} in Glasröhren verschiedener Durchmesser in mm, die den Kurven beigeschrieben sind, in Abhängigkeit von der Badtemperatur nach den Bestimmungen von W. Borodowsky. Die Maxima der Kurven verschieben sich mit abnehmendem Rohrdurchmesser in der Tat zu höheren Temperaturen von 60 ^{0} bis 72 ^{0}. Die maximalen K. G. nehmen aber auch mit dem Rohrdurchmesser ab, als ob die Temperatur an der Grenzschicht die des Schmelzpunktes nicht mehr ganz erreicht, sondern mit der Verkleinerung des Röhrendurchmessers sich von ihr entfernt.

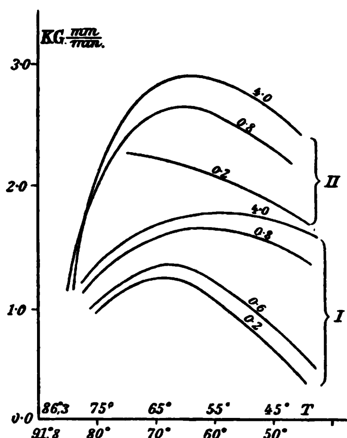


Fig. 47.

Auch auf dem fallenden Ast der Kurven der K.G. in den Temperaturgebieten *D* und *E* fällt die Temperatur an der Kristallisationsgrenze nicht mit der Badtemperatur zusammen, sondern wird letztere um so mehr übertreffen, je größer die Werte der K.G. sind. Erst bei sehr kleinen K.G. (0,001 mm pro Minute) werden die K.G. in Röhren vom Durchmesser 0,03 und 0,01 mm einander annähernd gleich. Läßt man die Kristallisation auf einer Silberplatte, in die einige Linien geritzt sind, vor sich gehen, nachdem man den Stoff durch Andrücken eines Deckglases in eine möglichst dünne Schicht ausgebreitet hat, so bemerkt man, nachdem die Kristallisation mit einer Geschwindigkeit von 0,001 mm pro Minute eine Stunde lang vor sich gegangen ist, daß die Kristallisationsgrenze in den Rinnen der geritzten Linien

und ihrer Nähe der in den dünneren Schichten etwas vorausgeeilt ist. Hieraus folgt, daß die Kristallisationswärme auch bei so kleinen Beträgen der K.G. die Temperatur an der Kristallisationsgrenze bemerkbar steigert. Infolgedessen ist auch die wahre, genaue Temperaturabhängigkeit der K.G. nicht feststellbar, nur ein Wert dieser Funktion ist der Messung zugänglich, nämlich der der konstanten maximalen K.G., die sich auf die Temperatur des Schmelzpunktes bezieht.

Geht man von der Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur t, welche die Kurve CDE wiedergibt, (Fig. 48) zur wahren Temperaturabhängigkeit derselben, also von der Temperatur, die an der Kristallisationsgrenze herrscht, über, so schrumpft die Horizontale DE zum Punkt A zusammen, und die von dem Einfluß der Kristallisationswärme befreite K.G. nimmt, wie alle anderen Umwandlungsgeschwindigkeiten, mit fallender Temperatur ab, und zwar muß diese Kurve, AB, flacher verlaufen als die von E aus fallende Kurve, welche die Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur gibt. Im Schmelzpunkt ist der K.G. die Schmelzgeschwindigkeit gleich, aber entgegengesetzt. Auch die Schmelzgeschwindigkeit würde mit steigender Temperatur, wie die Kurve GF andeutet, wachsen. Bekanntlich ist es bisher jedenfalls nicht gelungen, einen Kristall zu überhitzen. Nach der im Diagramm (Fig. 48) gegebenen Auffassung müßte man zur Überhitzung eines Kristalls demselben so schnell Wärme zuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit bei gegebener Temperatur überholt wird. Man sieht ein, daß eine so schnelle Wärmezufuhr, auch wenn geeignete Wärmeüberträger benutzt werden, nur bei sehr kleinen maximalen K.G. möglich wäre. Die große Mehrzahl der kristallisierten Stoffe kann danach nie überhitzt werden.

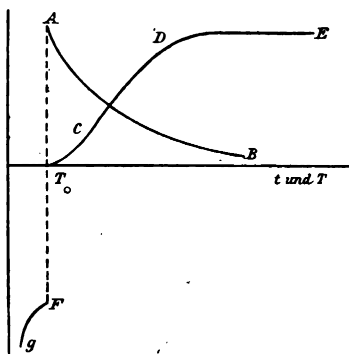


Fig. 48.

Das Gebiet der nicht stationären K.G.

Bei Stoffen von mittlerer K.G. können auf dem fallenden Ast der Kurve der K.G. im Gebiet *D* größere stationäre Geschwindigkeiten nur bei schnellerer Wärmeabfuhr beobachtet werden, und bei Stoffen von größerer und größter K.G. ist es nur möglich, im Gebiet *D* sehr kleine stationäre oder die maximale K.G. zu messen, da hier die stationäre Geschwindigkeit bei einer gewissen Temperatur bei gegebener Wärmeabfuhr in eine beschleunigte Geschwindigkeit, die im Laufe einiger Sekunden zur maximalen K.G. führt, übergeht. Die hier vorliegenden Verhältnisse legt folgendes Beispiel klar. In Glasröhren von den angegebenen Dimensionen ging die Kristallisation des Benzophenons I bei langsam steigender Temperatur eines Alkohol-Kohlensäurebades mit Geschwindigkeiten vor sich, die in Fig. 49 in Abhängigkeit von der Badtemperatur dargestellt sind.

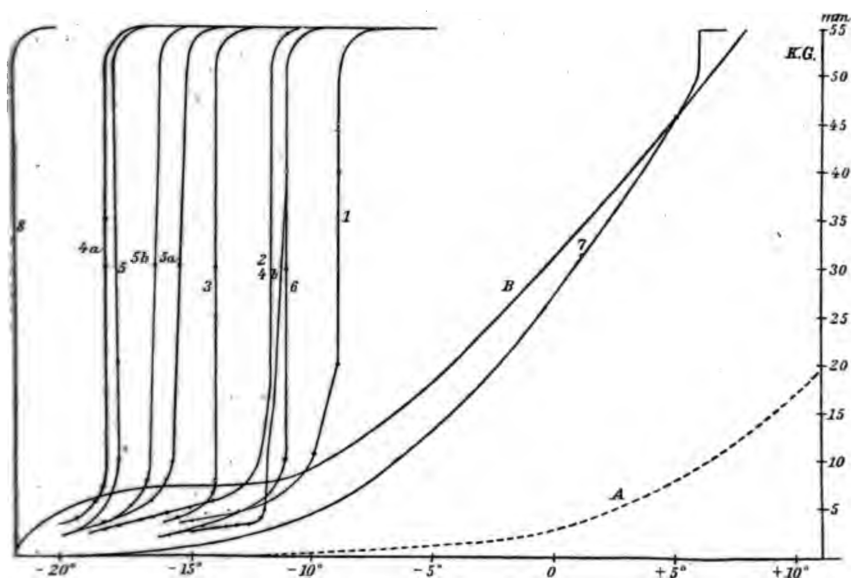


Fig. 49.

Rohr 1	Durchmesser 0,7 mm	Wandstärke 0,06 mm	
„ 2	„ 0,6 „	„ 0,08 „	
„ 3	„ 0,6 „	„ 0,7 „	

Rohr	4	Durchmesser	1,0 mm	Wandstärke	1,5 mm
„	5	„	0,9 „	„	1,1 „
„	6	„	0,5 „	„	1,0 „
„	7	„	0,3 „	„	1,0 „.

Verfolgt man zuerst die K.G. bei steigender Temperatur in demselben Rohre, so bemerkt man, daß anfänglich eine Temperaturänderung einen relativ geringen Einfluß auf die K.G. hat. Hält man hier die Badtemperatur konstant, so geht die Kristallisation mit von der Zeit unabhängiger, also stationärer Geschwindigkeit vor sich. Darauf kommt man zu einer Temperatur, bei der ein plötzliches Ansteigen der K.G. stattfindet. Bis zu dieser Temperatur ist die Kristallisationsgrenze ein glatter, sogar spiegelnder, zur Flüssigkeit hin gewölbter Meniskus. Im Momente der rapiden Zunahme der K.G. wird er gezackt. Zuerst kristallisierte die Flüssigkeit vollständig. Im Momente des Anwachsens der K.G. bleibt ein Teil der unterkühlten Flüssigkeit vorläufig flüssig.

Bei der Temperatur des plötzlichen Ansteigens der K.G. wird die Wärmemenge, welche bei der Kristallisation der ganzen in der Grenzschicht vorhandenen Flüssigkeit frei wird, bei der vorhandenen Wärmeleitfähigkeit und unter dem herrschenden Temperaturgefälle noch gerade abgeführt. Oberhalb dieser Temperatur wird aber bei den gegebenen Verhältnissen der Wärmeleitung während der Kristallisation zuviel Wärme frei, als daß die Bewegung der Kristallisationsgrenze stationär bleiben könnte. Es beginnt ein schnelles Anwachsen auf den Wert der konstanten maximalen K.G., entsprechend der Temperatursteigerung auf die Schmelztemperatur in der Grenzschicht.

Ändert man nun das Lumen des Glasrohres, so ändert man auch die Menge der bei der Kristallisation der Flüssigkeitszylinder von gleicher Höhe freiwerdenden Wärme. Je weiter das Rohr, bei um so tieferen Temperaturen beginnt die Beschleunigung der Bewegung. In Röhren von 6 mm innerem Durchmesser tritt der Geschwindigkeitsanstieg bei — 40° und fast unmerklicher K.G. ein, um mit abnehmendem Röhrendurchmesser zu höherem Werte der K.G. und höheren Temperaturen zu steigen.

Die Kurve *B* verbindet alle die Punkte des plötzlichen Ansteigens der K.G. in Röhren verschiedener Durchmesser. Für Glasröhren im Alkohol-Kohlensäurebade gibt die Kurve *B* die

Grenze der stationären K.G. *B* würde bei besser leitenden Röhren und besser leitendem Badmaterial sich zu kleineren Werten der K.G. verschieben. Oberhalb *B* sind unter den bezeichneten Bedingungen keine stationären Geschwindigkeiten möglich. Die K.G. bei momentaner, vollständiger Wärmeabfuhr deutet die Kurve *A* an, dieselbe stellt auch die wahre Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur für den Fall von Gleichheit zwischen der Badtemperatur und der an der Kristallisationsgrenze dar.

Ist die K.G. bis in die Nähe der Kurve *B* gewachsen, so sind die kleinsten Änderungen in den Bedingungen der Wärmeabfuhr von sehr großem Einfluß auf die K.G. Die Kurven 4a und 4b beziehen sich auf dasselbe Rohr, in dem einmal die Kristallisationsgrenze sich aufwärts, das andere Mal abwärts bewegte. Bei derselben Badtemperatur sind die stationären K.G. sehr verschieden, und zwar die bei abwärts gerichteter Bewegung bei ca. 8° tieferer Badtemperatur größer als bei aufwärts gerichteter Bewegung, weil die Bedingungen für Temperatursteigerung an der Kristallisationsgrenze bei abwärts gerichteter Bewegung wegen Mangel an Konvektionsströmungen günstiger sind, als bei aufwärts gerichteter Bewegung. Es wurde auch der Fall beobachtet, daß die Kristallisation bei abwärts gerichteter Bewegung nach Annahme beschleunigter Geschwindigkeit in die Biegung des U-Rohres gelangte und dann nach Übergang in die aufwärts gerichtete Bewegung wieder kleine stationäre Werte der Geschwindigkeit annahm. Dieser Einfluß der Richtung ist aber nur im Gebiet nicht stationärer Geschwindigkeit vorhanden.

Die Temperaturabhängigkeit der K.G. auf dem fallenden Ast der K.G.-Kurve.

Die K.G. der meisten Stoffe, die sich tief unterkühlen lassen, kann gewöhnlich nicht über ein weites Temperaturintervall verfolgt werden, weil außer der zu verfolgenden Kristallart sich noch andere bilden, und weil häufig an der Grenze einer Kristallart und der tief unterkühlten Flüssigkeit eine neue Kristallart entsteht. Bei der Benzil-o-karbonsäure gelang es, die K.G. über ein Temperaturintervall von 140° zu verfolgen. Die Schmelze dieses Stoffes wird bei 60° sehr viskos und ist bei 30° glasartig, spröde.

Von 135° bis 55° wurde die K.G. in einem U-Rohr von 0,2 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen maß F. Dreyer die K.G. in einer etwa 0,1 mm dicken Schicht zwischen zwei Deckgläschen. Es wurde mit dem Okularmikrometer der Abstand der Kristallisationsgrenze von einer Marke auf dem Deckgläschen bestimmt, nachdem durch geeignete Behandlung des Präparates Kristallisationszentren in demselben entstanden waren und das auf Quecksilber schwimmende Präparat eine bekannte Zeit der Temperatur eines Bades von konstanter Temperatur exponiert worden war.

Benzil-o-karbonsäure

t	K.G. $\frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$	
130,0°	2,32	± 1 Proz.
115,0	3,20	± 1 „
110,0	1,87	± 1 „
85,0	0,66	± 1 „
70,0	0,12	± 3 „
55,0	0,0095	± 4 „
50,7	0,0090	± 2 „
49,6	42×10^{-4}	± 4 „
44,6	15×10^{-4}	± 5 „
39,6	45×10^{-5}	± 8 „
33,8	31×10^{-5}	± 10 „
28,7	83×10^{-6}	± 3 „
24,1	21×10^{-6}	± 3 „
18,0	12×10^{-7}	± 20 „
0,0	$< 1 \times 10^{-7}$	

Die Formel

$$\varrho_1 = \varrho_0 \, e^{\,A \frac{T_1 - T_0}{T_0 \, T_1}}$$

gibt auch bei niedrigen Temperaturen zwischen 18° und 50° die Beobachtungen nicht wieder. Für

$$t_0 = 18^0 \quad \varrho_0 = 0{,}000\,001\,2 \, \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$$

und $A = 24384$ ergeben sich bis zu 50° Werte, die kleiner sind als die gefundenen, was darauf zurückzuführen wäre, daß die gefundenen K.G. wegen Temperaturerhöhung an der Kristallisationsgrenze zu groß ausgefallen sind, aber bei Temperaturen über 55°

werden die berechneten K.G. sehr viel größer (bei 115°. 300 mal größer) als die gefundenen, während doch die entgegengesetzte Abweichung zu erwarten wäre, und die berechnete Kurve auf den konstanten maximalen Wert der K.G. 3,24 mm / Min. für die Temperatur des Schmelzpunktes hinzuweisen hätte.

Solange die K.G. mit fallender Badtemperatur steigt oder sich nicht ändert, verkleinern Beimengungen die K.G. Auf dem fallenden Ast der K.G. erhöhen kleine Beimengungen die K.G. der Benzil-o-karbonsäure, wie aus folgender Tabelle, in der die Messungen F. Dreyers zusammengestellt sind, hervorgeht.

K.G. $\times 10^5$ der Benzil-o-karbonsäure mit Zusätzen von Benzoësäure. K.G. $\times 10^{-5}$ $\frac{mm}{Min.}$

t^0	Zusätze 0,0 Proz.	0,1 Proz.	0,5 Proz.	1,0 Proz.	2,0 Proz.
51,0	1000	1410	1240	1150	970
49,6	420	678	602	482	432
44,6	149	268	223	196	164
33,8	31	32	29	27	23

Der maximale Vektor der K.G.

Die konstante maximale K.G. ist eine für jede Kristallart charakteristische Konstante, deren Bestimmung sich verlohnt, um ihre Abhängigkeit von den anderen Kristalleigenschaften zu erforschen. Von der Natur des Stoffes ist sie in hohem Maße abhängig. Die K.G. polymorpher Kristallarten ist häufig sehr verschieden, und zwar ist die des stabileren Kristalls vom höheren Schmelzpunkt größer oder auch kleiner als die des weniger stabilen. Beispiele hierfür findet man in der folgenden Tabelle.

Bei der Messung der konstanten maximalen K.G. hat man vor allem zu beachten, daß die K.G. von geringen Beimengungen im hohen Grade beeinflußt wird. Diesen Einfluß illustriert ein Diagramm (Fig. 50) von A. Bogojawlensky[1]), welches den Einfluß von Beimengungen von Benzophenon, deren Größe den Kurven der K.G. beigeschrieben ist, auf die K.G. von Benzil, das 5 mal umkristallisiert wurde (bis sich die K.G. desselben nicht mehr änderte), darstellt. Es ist zu beachten, daß 0,1, 0,4 und 1 Proz. der Beimengung die K.G. um gleichviel herabdrücken.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 27, S. 585, 1898.

Maximale konstante Kristallisationsgeschwindigkeiten.

Name des Stoffes	Schmelzpunkt	Temperatur des Bades u. K.G. in mm pro Min.	Kristallform	Beobachter
Acetanilid	111,8°	85°: 142,0 ± 2, 70°: 146,0 ± 2	rhombisch	Bogojawlensky
α-Acetnaphtalid	160,0	140°: 15,0 ± 0,1, 130°: 16,0 ± 0,1, 120°: 16,0 ± 1, 115°: 16,0 ± 0,1		Jendrychowski
β-Acetnaphtalid	132,2	114°: 23,4 ± 0,1,		„
Acetyldiphenylamin	102,6	70°: 25,2 ± 0,1, 60°: 25,2 ± 0,1 50°: 25,2 ± 0,2, 40°: 25,2 ± 0,1	rhombisch	„
Apiol I	30,0	10°: 7,09 ± 0,08, 0°: 7,13 ± 0,07		T.
Apiol II	27,5	10°: 14,5 ± 0,2, 0°: 14,4 ± 0,2, 10°: 14,4 ± 0,2		T.
Azobenzol	67,1	40°: 600 ± 50	monoklin	Friedländer
Benzamid	127,3	90°: 480 ± 5		Bogojawlensky
Benzil	94,8	60°: 433 ± 2, 40°: 433 ± 2, 20°: 433 ± 2		„
o-Benzilcarbonsäure	141,2	120°: 3,22 ± 0,02, 110°: 3,19 ± 0,02		Jendrychowski und T.
Benzoesäureanhydrid	41,2	28,5°: 30,0 ± 0,3, 15°: 30,0 ± 0,5		Friedländer
Benzoin	136	80°: 21,4 ± 0,8, 75°: 21,8 ± 0,3	monoklin	Bogojawlensky
Benzophenon I	48,0	25°: 55,5 ± 0,3, 0°: 55,0 ± 0,5, −20°: 52,5 ± 0,5	rhombisch	Friedländer und T.
Benzophenon II	25,0	5° — − 5°: 2,40 ± 0,1	monoklin	T.
m-Bromnitrobenzol	53,0	33°: 698 ± 11, 28°: 680 ± 10, 20°: 669 ± 10	rhombisch	Jendrychowski

Bromparaacettoluol	118,2	96° 90° 80° 116,7 ± 0,9, 116,9 ± 0,2, 116,9 ± 0,9		Jeudrychowski
Butylphenol	98,1	70° 60° 50° 1117 ± 26, 1109 ± 33, 1085 ± 45		"
Kumenol	71,5	30° 20° 120,6 ± 1,2, 119,1 ± 1,6		"
m-Dinitrobenzol	90	K.G. über 1100 bei 80° 1090	rhombisch	Bogojawlensky
m-Dinitrobenzoesäure	140	120° 31	monoklin	"
2.4.-Dinitrophenol	113,5	40° 35° 84,1 ± 1,0, 84,1 ± 1,0		Jendrychowski
Dinitrotoluol	70	bei 40° sehr große K.G.	monoklin	Bogojawlensky
Diphenylamin	52,6	36° 33° 112,5 ± 1, 112,5 ± 1	monoklin	Friedländer
Erythrit	118	60° 50° 26,5, 26,6		Bogojawlensky
Guajakol	28,4	0° 17° 5,6 ± 0,3, 5,6 ± 0,1	hexagonal	T.
Hydrozimtsäure	48,2	25—15° 300 ± 20	monoklin	Friedländer
Kumarin	67,1	K.G. über 70 bei 35° 68,7	rhombisch	Bogojawlensky
Mannit	165	130° 125° 51,3 ± 0,5, 51,3 ± 0,5	rhombisch	"
Pikrinsäure	122,0	85° 80° 858 ± 24, 858 ± 24		"
Salol I	42,0	20° 10° 3,46 ± 0,15, 3,48 ± 0,06	rhombisch	T.
Salol II	38,8	20° 10° 1,0, 1,0		T.
Sulfonal	125,3	90° 80° 70° 60° 403,5, 403,5, 403,5, 402,7 ± 0,5		Bogojawlensky
Santonin	166,0	140° 130° 120° 36,2, 36,3, 36,3,	rhombisch	"
Tolylphenylketon	55,5	30° 20° 10° 0° 22,2 ± 0,1, 22,7 ± 0,2, 23,0 ± 1, 23,0 ± 0,1	monoklin	Jendrychowski

In der vorstehenden Tabelle sind die bisher bestimmten m malen konstanten K.G., die korrigierten Schmelzpunkte der un suchten Krist und ihre krista graphische F(nach Groths Z schrift für I stallographie sammengestel Die meisten St wurden so la umkristallisiert, sich die K.G. nur nig oder gar ni mehr änderte. I Nähere hierü findet man in (Originalarbeit(Die Arbeit J(drychowskis bisher nicht pu ziert worden. Stoffe mit klei K.G., bei denen eine konstante maximale K.G. nicht auft sind in die Tabelle nicht aufgenommen worden.

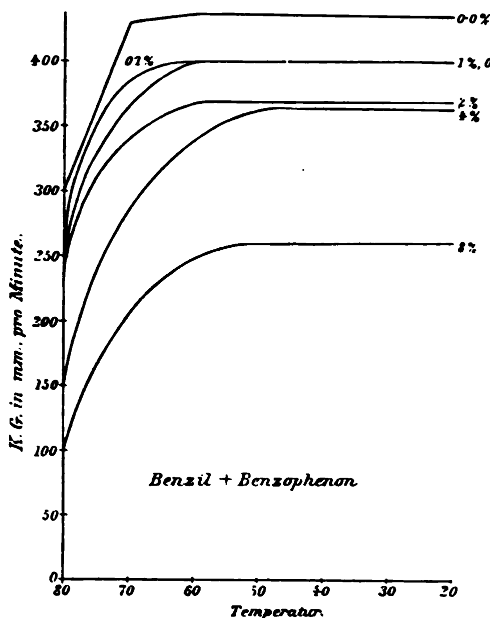


Fig. 50.

Das spontane Kristallisationsvermögen unterkühlter Flüssigkeiten.[1]

Es war bekannt, daß sich Flüssigkeiten in Zustandspunk unterhalb ihrer Schmelzkurve realisieren lassen und daß Fähigkeit, sich unterkühlen zu lassen, bei verschiedenen Flüs keiten eine verschiedene ist. Es war aber nicht aufgeklärt, welchen Faktoren die Unterkühlungsfähigkeit abhängt.

Der Hauptfaktor ist das spontane Kristallisationsvermö welches durch die Zahl der spontan entstehenden Kristallisati zentren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit Zeiteinheit bei gegebener Temperatur gemessen wird. Der zw

[1] G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, S. 442, 1898.

Faktor ist die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, das heißt die Strecke, um die sich in der Zeiteinheit die Grenze zwischen dem Kristallisierten und der Flüssigkeit fortbewegt. Die Erforschung der Abhängigkeit dieser beiden Eigenschaften von der Temperatur ist in ihren Hauptzügen durchgeführt und dadurch der Weg, der zum amorph festen Zustande führt, gebahnt worden.

Die Bildung einer neuen Phase tritt immer nur in *einzelnen Punkten* der schon vorhandenen ein, nie auf einmal durch die ganze Masse der vorhandenen Phase. Hierauf ist zuerst von J. W. Gibbs (Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald) aufmerksam gemacht geworden. Als Ausnahme von dieser Regel könnte folgende Erscheinung gedeutet werden. An der Grenzschicht zwischen einer unterkühlten Schmelze und einem Kristall, der in der Schmelze wächst, tritt häufig die Bildung einer neuen Kristallart auf, welche den ersten Kristall so gleichmäßig bedeckt, als ob alle Punkte der Grenzfläche die Orte der ersten Neubildung würden. Die Zahl der Kristallisationszentren der neuen Kristallart ist also an einer solchen Grenzfläche sehr erheblich und sehr viel größer als in der Schmelze selbst.

Ist die Menge einer unterkühlten Flüssigkeit klein und die Zahl der Kristallisationszentren in der Volumeneinheit gering, so wird die Zahl der Kristallisationszentren bei wiederholter Abzählung derselben schwanken, wie die Anzahl jedes zufälligen Ereignisses bei einer kleinen Zahl von Einzelfällen. Da bei geringen Unterkühlungen die Anzahl von Kristallisationszentren gewöhnlich sehr gering ist, so hat es, wenn man kleine Flüssigkeitsmengen untersucht, häufig den Anschein, als ob sich bis zu einer gewissen Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes keine Kristallisationszentren bilden. Diese scheinbare Temperaturgrenze hat W. Ostwald als Grenze der Metastabilität bezeichnet. Untersucht man kleine Mengen von Stoffen mit großem spontanen Kristallisationsvermögen oder große Mengen von Stoffen mit kleinem spontanen Kristallisationsvermögen, so findet man Zahlen der Kristallisationszentren, die in kontinuirlicher Weise von der Unterkühlung abhängen.

Das spontane Kristallisationsvermögen kann bei beliebigen Temperaturen gemessen werden, auch wenn die Kristallisationszentren wegen sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit im Verlauf von Jahren nicht sichtbar werden. Zu diesem Zweck kühlt man zuerst die Flüssigkeit möglichst schnell auf eine be-

stimmte Temperatur, für die man die Anzahl der Kristallisationszentren bestimmen will, ab. Nachdem eine bestimmte Zeit der Stoff dieser Temperatur exponiert worden ist, wobei sich gewöhnlich unsichtbare Kristallisationszentren gebildet haben, wird er möglichst schnell auf eine höhere Temperatur gebracht, bei der die Zahl der spontan gebildeten Kristallisationszentren verschwindend klein, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber genügend groß wird, um bald zur Bildung kugelförmiger Gebilde, Kerne, bestehend aus radial vom Kristallisationszentrum ausstrahlenden Kristallnadeln, deren Anzahl leicht abgezählt werden kann, zu führen.

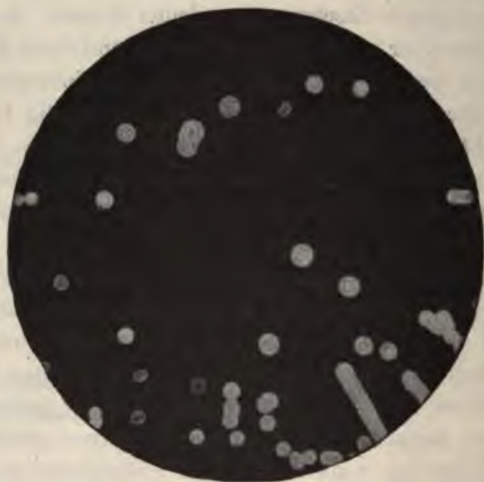


Fig. 51.

Die radial angeordneten Säulen dieser Kerne können stark zusammengedrängt oder fast isoliert sein. Die Bildung einzelner isolierter Kristalle tritt seltener auf. Fig. 51 gibt die Photographie einer Schicht geschmolzenen Betols im Zustande spontaner Kristallisation. Nachdem ein Tropfen Betol auf eine erwärmte Glasplatte gegossen war, wurde er mit einer zweiten warmen Platte flachgedrückt, darauf auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann einige Minuten über der Lampe etwas erwärmt, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit gesteigert wurde und die flachgedrückten Kerne, Scheiben aus radial angeordneten Kristallsäulen, (Fig. 51) sich ausbildeten. Man unterscheidet zwei Arten von

Kernen, die dunklen Kreise entsprechen den weißen Kernen, Schmelzp. 91°, und die helleren den atlasglänzenden Kernen, Schmelzp. 93°. In den Kernen selbst sieht man konzentrische Kreise, die auf Temperaturschwankungen bei ihrer Ausbildung zurückzuführen sind. Rechts unten hat sich eine Reihe von Kristallisationszentren dicht nebeneinander in einer geraden Linie gebildet, die dann zu dem langgestreckten Kern ausgewachsen sind. Da seit der Entwickelung der großen Kerne und ihrer photographischen Aufnahme 1 Stunde verging, so sind noch eine große Menge von sehr kleinen Kernen im Verlaufe dieser Stunde sichtbar geworden. Bei der Beobachtung der spontanen Kristallisation unterkühlter Schmelzen hat man Gelegenheit, eine große Menge von interessanten und hübschen Bildern zu sehen, deren genauere Details die Photographie gewöhnlich nicht genügend wiedergibt.

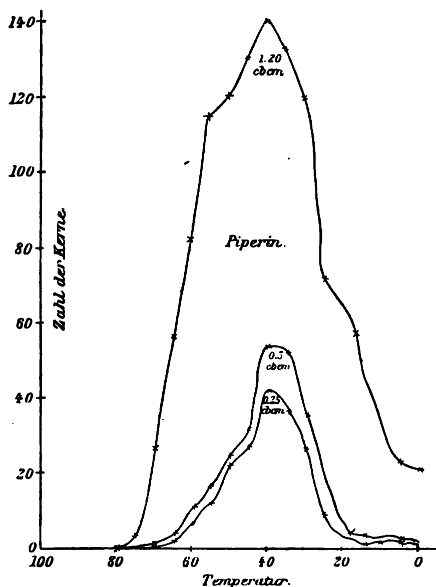


Fig. 52.

Die Resultate der Kernzählungen für den Stoff Piperin, der bei 129° schmilzt, übersieht man in Fig. 52. Geschmolzen wurde bei 135°, exponiert 10 Minuten lang bei den Temperaturen *t*, und gezählt wurde, nachdem in 4 Minuten bei 100° die Kristallisationszentren sich zu Kernen entwickelt hatten. Man ersieht, daß die Kernzahl ein scharf ausgesprochenes Maximum besitzt, das spontane Kristallisationsvermögen des Piperins ist also bei +40° am größten und schon bei +80° und 0° ganz unbedeutend. Die Temperatur dieses Maximums ist von der Menge des Stoffes, der eingeschlossen in dünnwandigen Glasröhren untersucht wurde, unabhängig. Dieselbe änderte sich auch nicht, wenn man, anstatt auf die Expositionstemperatur

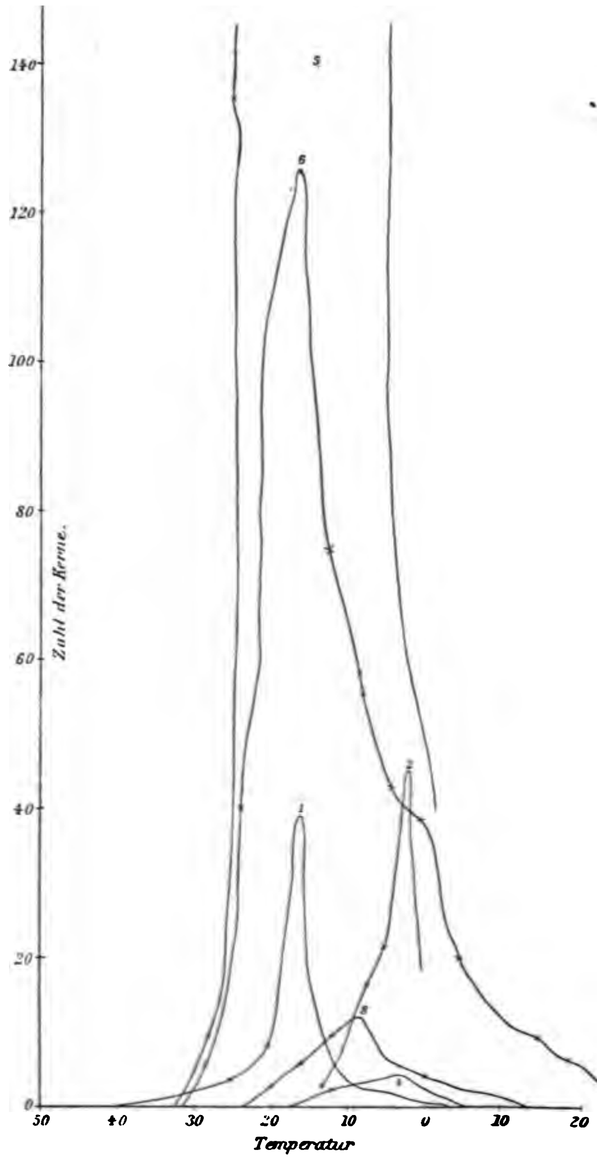


Fig. 53.

1 Betol dreimal umkristallisiert. 2 Betol + 0,5 Proz. Naphtalin.
4 Betol einmal umkristallisiert. 5 Betol + 5 Proz. Benzamid.
6 Betol + 0,1 Proz. Anissäure. 8 Betol + 0,1 Proz. Perchloräthan.

abzukühlen, den Stoff von 0° ausgehend bis zur Expositionstemperatur erwärmte und dann nach Entwickelung von Kernen bei 100° dieselben zählte, obwohl die Kernzahl selbst pro Gewichtseinheit sich ungefähr verzehnfachte.

Beim Betol bilden sich gewöhnlich zwei Arten von Kernen zweier polymorpher Kristallarten, deren Anzahl bestimmt wurde, nachdem bei 110° geschmolzen, 2 Minuten exponiert und bei 70° entwickelt worden war. Verfolgen wir hier nur die milchweißen Kerne, die bei 91° schmelzen, so bemerkt man auf Fig. 53 wiederum das deutlich ausgesprochene Maximum der Kernzahl eines Präparates, das aus der alkoholischen Lösung der Handelsware einmal umkristalliert war: Kurve 4; nach zweimaliger weiterer Umkristallisation war die Kernzahl bedeutend gestiegen und das Maximum zu etwas höherer Temperatur verrückt: Kurve 1. Wurde diesem Präparat 0,2 Proz. bezw. 5 Proz. Salicin zugefügt oder 5 Proz. Rohrzucker, so traten weder in 2 noch 10 Minuten Kerne auf. Ein Zusatz von 0,5 Proz. Naphtalin wirkt etwas erniedrigend auf die Maximaltemperatur, dagegen fast gar nicht auf die Kernzahl selbst: Kurve 2; 0,1 Proz. Perchloräthan drückt die Kernzahl etwas herab: Kurve 8; während 0,1 Proz. Anissäure: Kurve 6, dieselbe stark vergrößert, noch stärker wirkt ein Zusatz von 5 Proz. Benzamid. Fremde Stoffe wirken also in ganz außerordentlich verschiedener Weise auf das spontane Kristallisationsvermögen des Betols ein, die Temperatur des Maximums wird aber sehr wenig beeinflußt.

Auch unlösliche Pulver wirken stark auf die Kernzahl, obwohl der mikroskopische Befund lehrte, daß die festen Partikel zu den Kernzentren eine ganz regellose Lage einnehmen. Dieses Verhalten wird durch Fig. 54 illustriert; während ein Zusatz von Glaspulver die Kernzahl auf Null herabdrückt, erhöhen Schmirgelpulver und Bergkristallpulver dieselbe ganz außerordentlich (Kurve 2 und 3). Feldspat geschmolzen, als Glas, vergrößert, kristallisierter Feldspat verkleinert etwas die Kernzahl (Kurve 4 und 5). Trotz des erheblichen Einflusses von unlöslichen Pulvern auf die Kernzahl erhält sich das Maximum derselben bei fast derselben Temperatur.

Ferner konnte bei weiteren 10 Stoffen noch durch Zählung das Maximum der Kernzahl festgestellt und seine Temperatur bestimmt werden. Bei all diesen Stoffen tritt die spontane Bildung mehrerer polymorpher Kristallarten ein. Gewöhnlich liegt das

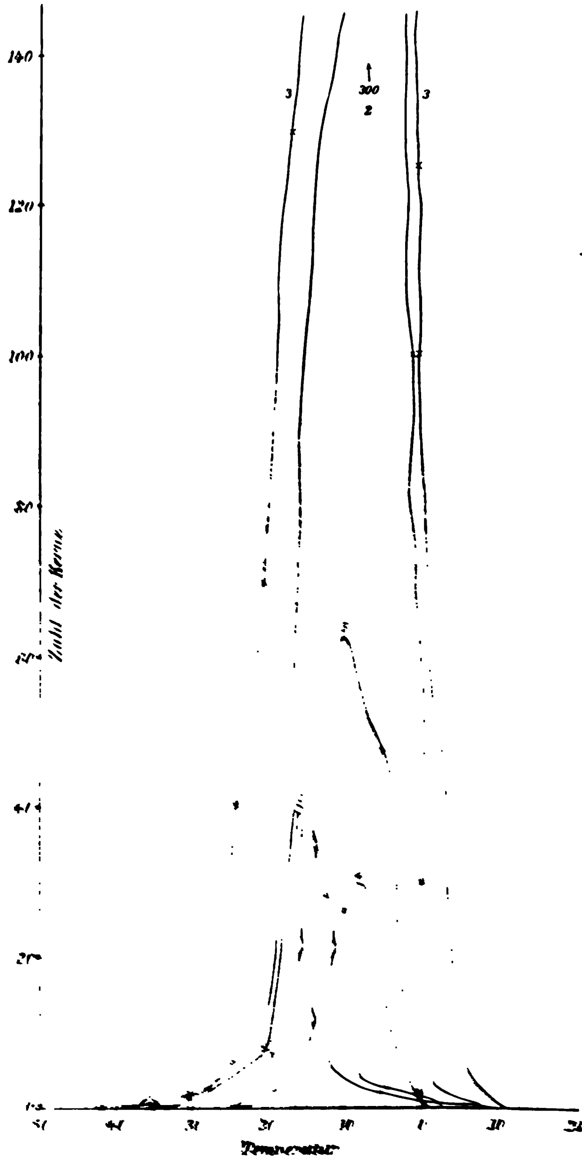


Fig. [illegible].

1 und 3 Betol zweimal umkristallisiert. 2 Betol + 0,5 Proz. Schmirgel.
3 Betol + 0,5 Proz. Bergkristall. 4 Betol + 0,5 Proz. Feldspat.
5 Betol + 0,5 Proz. Feldspat geschmolzen.

Maximum der Kernzahl der stabileren Modifikation, die den höheren Schmelzpunkt besitzt, bei tieferen Temperaturen als das der weniger stabilen Modifikation, doch kommen auch Ausnahmen vor.

Die Untersuchung des spontanen Kristallisationsvermögens hat zum Resultat geführt, daß dasselbe zuerst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt zunimmt, dann aber von einer gewissen Temperatur an, die für jeden Stoff charakteristisch ist und sich durch Zusätze wenig ändert, abnimmt. Kühlt man also einen Stoff so ab, daß seine Temperatur möglichst schnell das Temperaturintervall, in dem sich eine größere Anzahl von Kristallisationszentren in der Zeiteinheit bildet, durchschreitet, so muß man denselben, da die innere Reibung mit abnehmender Temperatur schnell wächst, im Zustande eines Glases oder amorphen festen Stoffes erhalten. Es müßte also möglich sein, *alle Stoffe in Form von Gläsern zu realisieren*, während man früher annahm, daß in diesen Zustand nur Gemenge übergeführt werden könnten. Um dieser Frage näher zu treten, wurde eine statistische Untersuchung an 153 Stoffen vorgenommen. Jeder derselben wurde in eine kleine dünnwandige Glasröhre eingeschlossen, geschmolzen und verschiedenen Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes exponiert. Das Resultat war folgendes:

Von 153 Stoffen ließen sich

22	oder	14	Proz.	um nicht mehr als 10° einige Sekunden lang unterkühlen,
54	„	35	„	um 10—20° einige Sekunden lang unterkühlen,
19	„	13	„	um 20° und mehr eine Minute lang unterkühlen und
59	„	38	„	konnten im glasigen Zustand erhalten werden.

Dabei gehörten die Stoffe ganz verschiedenen Gruppen unserer Systematik an, und das Verfahren der Abkühlung ließe sich jedenfalls noch bedeutend verbessern, das heißt der Prozeß der Abkühlung beschleunigen. Infolgedessen darf man wohl behaupten, daß, da es bei relativ langsamer Abkühlung gelang, mehr als ein Drittel der Stoffe in den amorphen Zustand überzuführen, man die Aussicht hat, bei schnellerer Abkühlung jedenfalls die Mehrzahl der Stoffe als Gläser zu erhalten. Einzelne Gruppen von Stoffen, wie die Silikate, können leicht als Gläser erhalten werden. Unter den Kohlenstoffverbindungen begünstigt das Vor-

handensein von Hydroxylgruppen, und zwar mit ihrer Anzahl im steigenden Maße, die Bildung von Gläsern. Von den aromatischen Verbindungen läßt sich die Orthoverbindung tiefer als die entsprechende Paraverbindung, und noch tiefer als beide die Metaverbindung unterkühlen.

Das spontane Kristallisationsvermögen als Maß der Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten.

Nach Willard Gibbs könnte man zum Maßstabe der Stabilität eines weniger stabilen Systems die Differenz der Entropien dieses Systems und des, in welches es übergeht, machen. Da aber, wie Gibbs in voller Allgemeinheit zuerst hervorgehoben, der Übergang eines Systems in ein stabileres bei der Bildung eines heterogenen Systems nie auf einmal durch die ganze Masse, sondern immer nur in einigen, relativ wenigen Punkten vor sich geht, von denen aus sich dann die Umwandlung verbreitet, so muß zur Entropiedifferenz noch ein Glied, das der Energie der Oberflächenbildung pro Masseneinheit entspricht, hinzugefügt werden. Nun sind aber die sich bildenden ersten Teilchen der stabileren Phase außerordentlich klein, infolgedessen wird, wie Gibbs bemerkt, die Energie der Oberflächenbildung pro Masseneinheit einen der Entropiedifferenz gegenüber nicht zu vernachlässigenden Wert besitzen. Der Wert dieser Oberflächenenergie ist aber auch, wenn die Entropiedifferenz bekannt ist, nicht bestimmbar, und infolgedessen ist das Gibbssche Stabilitätsmaß: Entropiedifferenz plus Energie der Oberflächenbildung, dividiert durch die absolute Temperatur, in praxi nicht verwendbar.

Dagegen bietet sich durch Abzählung der Punkte pro Gewichts- und Zeiteinheit, in denen die Umwandlung vor sich geht, ein rein empirisches Maß der Stabilität der nicht absolut stabilen Systeme. Die reziproke Kernzahl pro Massen- und Zeiteinheit ist der Stabilität des Systems proportional zu setzen. Praktisch ist nun, wie im vorhergehenden gezeigt, die Bestimmung der Kernzahl einer unterkühlten Flüssigkeit möglich. Dagegen stößt die Zählung der Kerne bei der Dampfkondensation oder der Bildung von flüssigen Phasen aus anderen flüssigen Phasen schon auf

größere Schwierigkeiten, etwas leichter wird dieselbe aber wieder bei den Verwitterungsflecken der Kristalle.

Die Kernzahl einer unterkühlten Schmelze nimmt auf der Temperaturordinate mit der Entfernung von der Schmelzkurve erst zu und bei weiterer Entfernung wieder ab, also nimmt die Stabilität der Schmelze mit der Unterkühlung zuerst ab und dann wieder zu, wie in Fig. 55, wo die Ordinaten der Kurve *A* proportional den Kernzahlen, und die Ordinaten der Kurve *B* proportional der Stabilität des unterkühlten flüssigen Stoffes sind, angedeutet ist. Bei Temperaturen gleich unterhalb des Schmelzpunktes ist die Kernzahl gewöhnlich sehr klein, die Stabilität also sehr groß, späterhin wächst die Kernzahl schnell und dementsprechend nimmt die Stabilität ab, um später bei noch tieferen Unterkühlungen schnell zuzunehmen und Werte von derselben Größenordnung wie nahe unter dem Schmelzpunkt zu erreichen. Diese Abhängigkeit der Stabilität von der Temperatur legt die Vermutung nahe, daß schließlich bei noch tieferen Temperaturen die Stabilität der stark unterkühlten Flüssigkeit, des amorphen Glases, größer werden kann als die des Kristalls, sowie die Stabilität der Flüssigkeit oberhalb des Schmelzpunktes größer wird als die des Kristalls. Stellt die Kurve *C* die Stabilität des Kristalls in Abhängigkeit von der Temperatur vor, so entspricht die Abszisse des Schnittpunktes I dem bekannten Schmelzpunkt, und die Abszisse des Schnittpunktes II der Temperatur eines bisher noch nicht realisierten Umwandlungspunktes von kristallisiert in glasig amorph. Derselbe Schluß betreffs der Existenz einer solchen Umwandlung ergab sich aus den Betrachtungen über den Verlauf der Schmelzkurve, deren unterer Ast, auf dem die Schmelzwärme negativ ist, aus Punkten, die dem Punkte II auf Fig. 55 entsprechen, besteht. Beim Benzophenon orientierten wir uns einigermaßen über die Lage der neutralen Kurven und sahen, daß hier, wie in vielen anderen Fällen, der untere Ast der Schmelzkurve bei nicht sehr hohen Drucken unter die Druckachse fällt. In allen solchen Fällen befindet

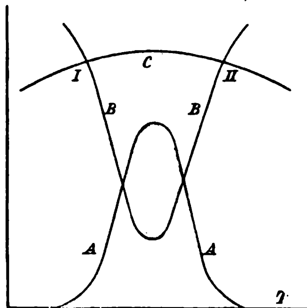


Fig. 55.

sich der Stoff als Glas bei kleinen Drucken in nicht absolut stabilen Zuständen; doch zeigt das Verhalten des Benzophenons bei der Unterkühlung, daß seine Stabilität anfangs abnimmt, dann aber wieder wächst, als ob bei sehr tiefen Temperaturen die Stabilität des Amorphen größer werden könnte als die des Kristallisierten, wenn die Schmelzkurve nur nicht von der Druckachse geschnitten würde.

Zwei Wege führen zu Zuständen, in denen ein Stoff als Glas eine erhebliche Stabilität besitzt. Erstens erhält man Gläser beim schnellen Abkühlen von Schmelzen und zweitens könnte man Gläser erhalten, wenn man den Druck auf einem kristallisierten Stoff so weit steigerte, daß er höher wird als der Druck, bei dem die Schmelzkurve rückläufig wird, dann den Stoff abkühlte und ihn schließlich entlastete.

Umgekehrt gelangt man bei chemisch homogenen Stoffen immer sehr leicht vom glasigen Zustande in den kristallisierten, man braucht nur die Temperatur so weit zu steigern, bis dieselbe in das Gebiet kommt, in dem das spontane Kristallisationsvermögen erheblich ist. Das Glas kristallisiert (entglast) dann besonders nach einer weiteren Temperatursteigerung, durch welche die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert wird, schnell. Hierbei bilden sich häufig mehrere polymorphe Kristallarten. Bisher ist es von allen chemisch homogenen Stoffen nur nicht gelungen, das glasige Borsäureanhydrid zu entglasen.

Die Temperatur des Maximums der Kernzahl und die Abhängigkeit der inneren Reihung von der Temperatur.

Die innere Reibung einer Flüssigkeit kann, wenn eine Gleitung der Flüssigkeit an einer fallenden Kugel nicht stattfindet, aus der Formel

$$v = \frac{2}{g} \pi a^2 \frac{\sigma - \varrho}{\eta}$$

abgeleitet werden. v ist die Fallgeschwindigkeit der Kugel in Zentimetern pro Sekunde, η die innere Reibung in g cm sec., a der Radius der fallenden Kugel, deren spezifisches Gewicht σ

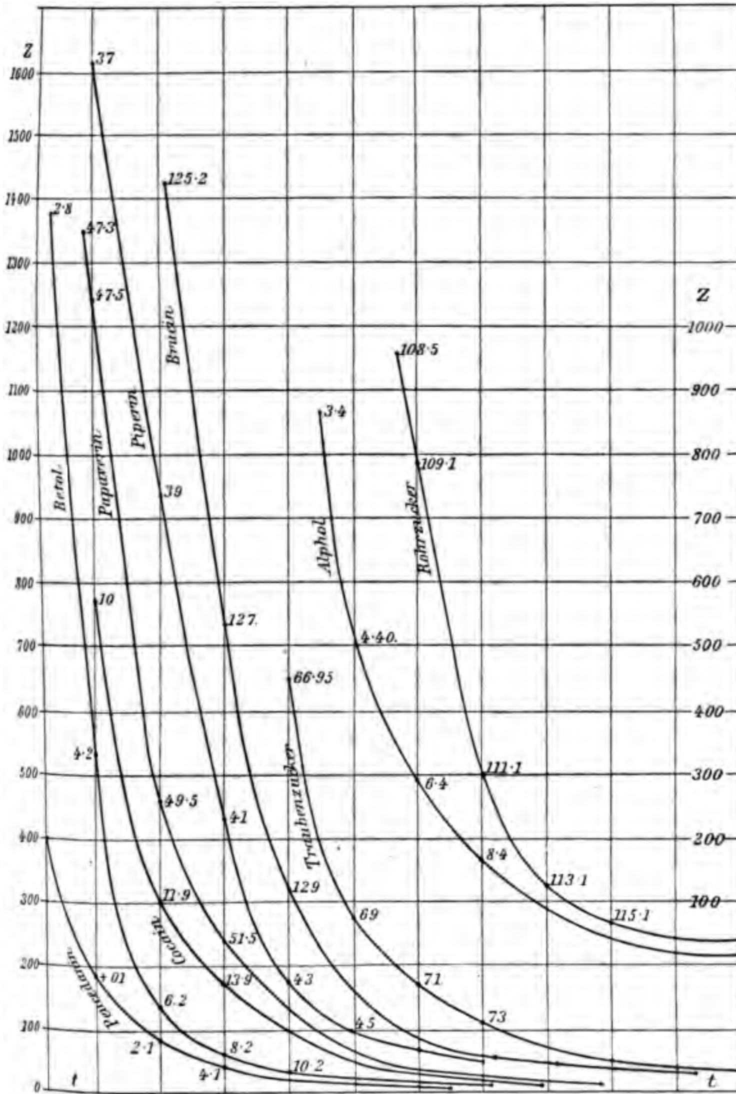


Fig. 56.

ist, das der Flüssigkeit ist ϱ, und g ist die Gravitationskonstante. Die Messungen der Fallgeschwindigkeit einer Platinkugel wurden für zwei unterkühlte Flüssigkeiten, Betol und Piperin, ausgeführt.

Während beim Piperin (von 95° bis 65°) die Zähigkeit um das Zehnfache zunimmt, wächst sie von 65° bis 40° um das 2000fache. Um schneller zu vergleichbaren Werten der Viskosität bei verschiedenen Flüssigkeiten zu gelangen, wurden die Zeiten bestimmt, in denen ein Glasstäbchen von 0,48 mm Durchmesser, das 12,5 mm tief in die Flüssigkeit tauchte, von einer Kraft 0,087 g um 1,02 mm bei verschiedenen Temperaturen gehoben wurde. Diese Zeiten sind der Viskosität proportional. Ihre Abhängkeit von der Temperatur ist in Fig. 56 dargestellt. Verschiebt man die Kurven aller Stoffe bis auf die des Piperins parallel sich selbst, bis sie in einem Punkt die Piperinkurve treffen, so erhält man ein engbegrenztes Bündel, aus dem nur die Kurven des Betols und des Traubenzuckers herausfallen. Von ein und derselben Größe der Viskosität an hängt die Viskosität bei verschiedenen Flüssigkeiten in nahezu gleicher Weise von der Temperatur ab.

Die Zeiten (*Z*) gleicher Weglängen des Glasfadens unter Einfluß der gleichen Kraft, welche bei verschiedenen Stoffen der Viskosität proportional sind, wurden in vorstehendem Diagramm (Fig. 56) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Temperaturen sind den Schnittpunkten der Ordinaten mit den Viskositätskurven beigeschrieben. Man kann diesem Diagramm für verschiedene Stoffe die Temperaturen gleicher Viskosität entnehmen.

	Beginn der Bewegung	Geschwindigkeit von 1,02 mm in 100 Sek.	Schmelzpunkt	Temperaturen maximaler Kernzahl
Piperin	37,0	44,9	127	40
Betol	2,1	6,4	95	20
Alphol	3,4	9,6	80,4	—
Peucedamin	− 1,8	1,5	81	0?
Kokain	10,0	15,6	98	—
Santonin	46,2	—	170	42
Narkotin	64,5	—	175	140
Allylthioharnstoff	− 7,5	—	74	0 u. −20
Chlorurethan	5,5	—	102	40
Chinasäure	36,8	—	161	60
Papaverin	47,3	53,0	147	—
Brucin	125,2	132,2	178	—
Rohrzucker	108,6	113,3	160	—

In dieser Zusammenstellung sind die Schmelzpunkte, die Temperaturen maximaler Kernzahl, die Temperaturen, bei denen

der Beginn der Bewegung des Stäbchens bemerkt wurde, und die Temperatur, bei der sich das Stäbchen in 100 Sek. 1,02 mm bewegte, aufgeführt. Die Temperatur des Beginnes der Bewegung bezieht sich nicht auf genau dieselben Geschwindigkeiten der Bewegung. Nach Bestimmung der Temperatur des Beginnes der Bewegung wurde sofort bei möglichst derselben Temperatur eine Geschwindigkeitsbestimmung ausgeführt. Man bemerkt aber Fig. 56, daß es nicht gelang, immer bei gleichem Wert der Geschwindigkeit zu beginnen. Demnach beziehen sich die Temperaturen des Beginnes der Bewegung nur auf annähernd gleiche Viskositäten. Auf gleiche Viskositäten beziehen sich die mit Hilfe der Fig. 56 interpolierten Temperaturen einer Geschwindigkeit der Stäbchenbewegung von 1,02 mm in 100 Sek.

Man ersieht, daß die Temperatur der beginnenden Erweichung im Mittel 90° unter dem Schmelzpunkt liegt, daß aber die Differenzen zwischen der Schmelztemperatur und der beginnenden Bewegung von Stoff zu Stoff recht schwanken. Beim Santonin und Narkotin steigen dieselben bis 120°, beim Brucin und Rohrzucker fallen sie auf 50°.

Ferner bemerkt man, daß die Flüssigkeitsteilchen manchmal gerade bei Temperaturen, bei denen sie die größte Fähigkeit, sich zu Kristallen zu gruppieren, haben, ihre Beweglichkeit kleinen äußeren Kräften gegenüber verlieren. Doch kommt es auch vor, daß in der unbeweglichen Schmelze das spontane Kristallisationsvermögen sein Maximum erreicht, siehe Santonin und die eine Modifikation des Allylthioharnstoffs. Dagegen findet sich manchmal das Maximum der Kernzahl bei Temperaturen weit über dem Erweichungsgebiet der glasigen Flüssigkeit, besonders bei Narkotin, Chlorurethan, Chininsäure u. s. w. Jedenfalls liegen die Temperaturen größter Befähigung zur spontanen Kristallbildung nicht bei Temperaturen gleicher innerer Reibung. Bedenkt man, daß wohl jeder Stoff fähig ist, in verschiedenen polymorphen Kristallformen aufzutreten, daß die Schmelzpunkte und die Temperaturen maximaler Kernzahlen dieser polymorphen Kristalle recht verschieden sein können, so wird man von vornherein geneigt sein, konstante Differenzen zwischen diesen Punkten und dem Erweichungspunkt für unwahrscheinlich zu halten.

Über die Ausflußgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe.

H. Tresca[1]) hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß Blei, Aluminium und Eis unter höheren Drucken aus weiten Öffnungen ausfließen. Er hat hauptsächlich die Struktur des ausfließenden Strahles unter verschiedenen Bedingungen studiert. Die Messung der Ausflußgeschwindigkeit war unter den Bedingungen, unter denen H. Tresca arbeitete, kaum ausführbar, da verschiedene Schichten des ausfließenden Strahles verschiedene Geschwindigkeiten hatten und der Ausfluß unter nicht bestimmten Drucken aus einer Öffnung von 4 cm Durchmesser erfolgte. Die Versuche H. Trescas zeigen in schönster Weise die Plastizität kristallinischer Stoffe, die auch durch andere Erfahrungen über das Schmieden, Prägen und die mechanische Bearbeitung verschiedener Materialien bestätigt und erläutert wird.

Man hat versucht, die Plastizität kristallinischer Stoffe auf eine teilweise Schmelzung derselben während der Deformation zurückzuführen. Diese Anschauung hat in der Hypothese von J. H. Poynting[2]) eine ganz bestimmte, sowohl theoretisch als auch experimentell prüfbare Gestalt gewonnen. Nach Poynting soll speziell das Eis, wenn der Druck auf demselben in der Weise erhöht wird, daß das eventuell gebildete Wasser unbehindert abfließen kann, bei viel niederen Drucken, als dem Verlauf seiner bekannten Schmelzkurve entspricht, schmelzen. Die Drucke dieser zweiten Schmelzkurve sollen nach J. H. Poynting bei gleichen Temperaturen nur gegen 0,1 der Drucke der bekannten Schmelzkurve des Eises betragen. W. Ostwald hat die Hypothese J. H. Poyntings auch auf Stoffe, deren Schmelzkurven mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen steigen, zu übertragen gesucht. Nach W. Ostwald[3]) soll für jeden Stoff außer der bekannten Schmelzkurve, welche die Temperaturen und Drucke des Gleichgewichtes für die flüssige und kristallisierte Phase gibt, wenn in beiden der gleiche Druck herrscht, noch

[1]) H. Tresca, Memoires présentés à l'Acad. de l'Institut de France **18,** S. 733, 1868; **20,** S. 75, 281, 617, 1872.

[2]) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **12,** S. 32, 1887.

[3]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. S. 374—379. 1897.

eine zweite Schmelzkurve existieren, welche angibt, bei welchen Drucken und Temperaturen die Schmelzung des Kristalls eintritt, wenn der Kristall so gepreßt wird, daß seine Schmelze frei ablaufen kann.

Fig. 57 gibt die Lage dieser zweiten Schmelzkurven a_2 und b_2 nach Poynting, wenn a_1 und b_1 die bekannten Schmelzkurven zweier verschiedener Stoffe, von denen der eine unter Dilatation, der andere unter Kontraktion schmilzt, bedeuten. Steigert man den Druck p über einem kristallisierten Stoff, der sich in einem nicht dicht schließenden Zylinder befindet, so soll nach J. H. Poynting und W. Ostwald die Schmelzung bei Überschreitung der Kurven a_2 und b_2 eintreten, schließt dagegen der Zylinder dicht, so tritt, wie es sicher festgestellt ist, erst bei Überschreitung der Kurven a_1 und b_1 die Schmelzung ein.

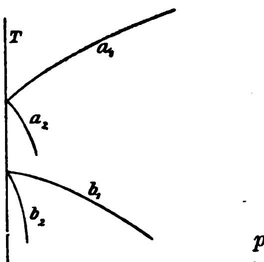


Fig. 57.

Die Frage, ob es zwei solche Schmelzkurven wie die Kurven a_2 und b_2 wirklich gibt, ist bisher nicht näher geprüft worden. Wir werden sehen, daß die Folgerungen von J. H. Poynting und W. Ostwald der theoretischen Grundlage entbehren und von der Erfahrung nicht bestätigt werden.

Um jene Folgerungen experimentell zu prüfen, hat man einen kristallisierten Stoff in der Weise einem leicht meßbaren Druck zu unterwerfen, daß die eventuell gebildete Schmelze frei abfließen kann. Solange die innere Reibung eines kristallisierten Stoffes nicht außerordentlich groß ist, wird derselbe unter jenen Bedingungen zu fließen beginnen. Kann man diese Ausflußgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur bestimmen, so müßte, wenn es wirklich jene zweiten Schmelzkurven gäbe, die Ausflußgeschwindigkeit bei Überschreitung der Kurven a_2 und b_2 wegen eintretender Schmelzung diskontinuierlich wachsen.

Das Verfahren.

Der Ausfluß der kristallisierten Stoffe ist so zu leiten, daß vor allem der gemessene Druck wirklich in den Schichten herrscht,

die sich an der fließenden Bewegung beteiligen. Da der Druck von solchen Stoffen nicht wie von Flüssigkeiten fortgeleitet wird, sondern in ihnen von der Druckfläche aus schnell abfällt, so war eine Versuchsanordnung wie bei H. Tresca ausgeschlossen. Ferner ist es zur Verwirklichung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten notwendig, den Druck konstant zu erhalten und dafür Sorge zu tragen, daß die ausgeflossene Menge nicht durch Stauung auf die fließende einen unbestimmten Gegendruck ausübt. Diesen Bedingungen zur Erhaltung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten ist bei folgendem Verfahren Rechnung getragen, welches in der Tat für einige Stoffe: Eis, Phosphor u. s. w. zur Messung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten führte.

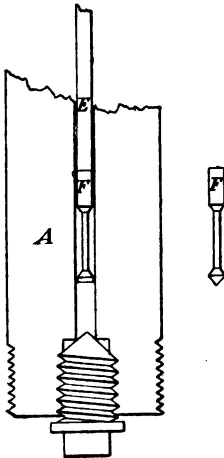


Fig. 58. 1/2 nat. Gr.

Der zu untersuchende Stoff befindet sich in einem zylindrischen Gefäße, auf denselben drückt ein zylindrischer Stift *F*, dessen Querschnitt in Fig. 58 wiedergegeben ist. Diese Vorrichtung entspricht der Bedingung, daß sich die ausfließende Schicht, die der unteren planen Basis des Druckstiftes anliegt, unter einem meßbaren Druck, der durch einen Druckstab *E* auf die obere Basis des Druckstiftes ausgeübt wird, befindet.

Die Ausflußöffnung ist also ein ringförmiger Zylinder von der Höhe 0,5 mm, durch den der kristallisierte Stoff als eine dünnwandige Röhre gepreßt wird. Schiebt sich diese Röhre bis zur Erweiterung des oberen Druckstiftes hinauf, so bricht dieselbe ab. Allmählich häufen sich die Bruchstücke dieser Röhre im Raum zwischen der Zylinderwand und dem verengten Teil des Druckstiftes an, ohne dem ferneren Abfluß, falls sie sich nicht gar zu sehr häufen, einen nennenswerten Widerstand entgegenzusetzen.

Ersetzt man den Druckstift der beschriebenen Form durch einen Vollzylinder, so nimmt die Ausflußgeschwindigkeit des Eises und des gelben Phosphors bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur von Minute zu Minute schnell ab.

Zur Vergrößerung der Ausflußgeschwindigkeit können Druck-

fte, deren Basis in einen Kegel ausläuft, verwendet werden. asselbe Resultat erzielt man durch Vergrößerung der ringrmigen Ausflußöffnung.

Der Apparat.

Bei der Konstruktion des Apparates war vor allem zu berücksichtigen, daß der Ausfluß bei einer bestimmten Temperatur, die beliebig geändert werden kann, sich vollzieht. Um das zu erreichen, mußte der Teil des Zylinders, in dem sich der zu untersuchende Stoff befindet, möglichst weit vom Wirkungspunkt des den Druck ausübenden Hebels verlegt werden. Die Bestimmung der Menge des Ausgeflossenen konnte am einfachsten durch Messung der Senkung des Druckstiftes ausgeführt werden. Diese Senkung kann leicht durch Messung der Senkung des belasteten Hebelarmes mittels einer Schraube bestimmt werden. Mit der Schraube wurde an den Hebel zu zwei verschiedenen Zeiten ein Platindraht herangeführt, durch dessen Berührung mit dem Hebel ein Stromkreis, in dem sich eine elektrische Glocke befand, geschlossen wurde.

Fig. 59 gibt eine Seitenansicht des von Schäffer und Budenberg nach jenen Erfordernissen ausgeführten Hebelapparates. Der Stahlzylinder *A*, der in seinem unteren Teil den zu untersuchenden Stoff enthält, ruht auf einem Stahlteller *B*, der mit der Schiene aus Gußeisen *C* durch drei stählerne Säulen *D* verbunden werden kann. Durch Abschrauben der unteren Schrauben dieser Säulen kann der Teller *B* und der Zylinder *A* leicht entfernt und wieder eingestellt werden. In die Bohrung des Zylinders *A* führt der Druckstab *E*, dessen oberer Teil, in Fig. 59 aus dem Zylinder *A* herausragend, sichtbar ist und dessen unterer Teil, der über dem Druckstift *F* endet, in Fig. 58 dargestellt ist.

Durch die Öffnung eines Tisches, auf dem der Apparat steht, wird ein Flüssigkeitsbad herangeführt, so daß der größte Teil des Zylinders *A* und der Säulen *D* ins Bad taucht. Die drei Unterstützungspunkte des Hebels *H* sind *a*, *b* und *c*. Die Entfernung der beiden Unterstützungspunkte *a* und *b* betrug 98,7 mm, und die vom Drehpunkt *a* bis zum Hängepun[illegible] Gewichte *c* 1002,8 mm. Auf den Ring am unteren

Stange *G* können Gewichte aufgelegt oder nach Entfernung der Stange *G* an Fäden im Punkte *c* aufgehängt werden. Bei kleinen Drucken wird das Gewicht des Hebels durch eine über eine Rolle gehende Schnur, an der eine Schale hängt, durch Zugabe von Gewichten in die Schale verringert.

Der Hebel *H* geht durch einen Rahmen *J*, der durch die Schraube *L* auf und ab bewegt werden kann, wobei seine Be-

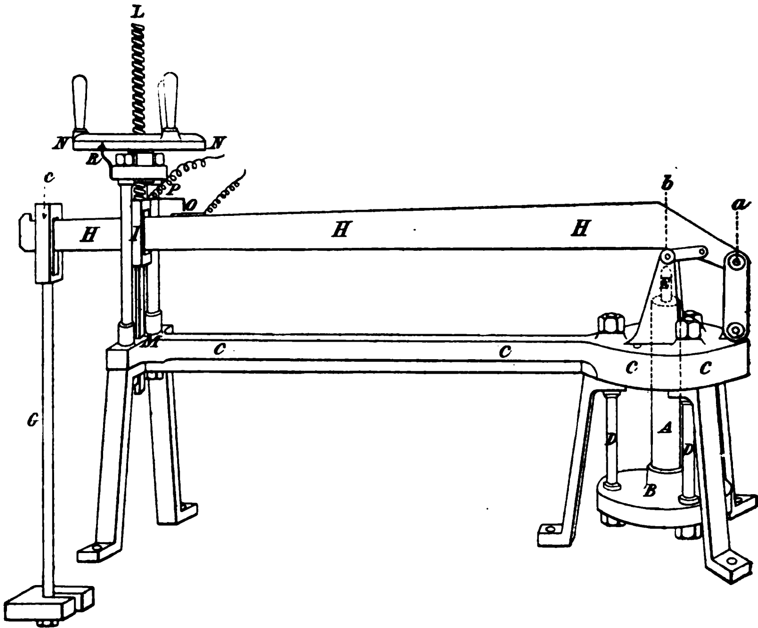


Fig. 59. 1/10 nat. Größe.

wegung durch die Führung *M* reguliert wird. Die Schraubenmutter *N* trägt an ihrer Peripherie eine Teilung von 100 Teilstrichen, deren Länge je 7 mm beträgt. Durch Drehung der Schraubenmutter *N* mit den drei Griffen kann das Hebelende, an dem die Gewichte hängen, durch Senkung seiner Stützlinie im Rahmen *J* frei schwebend erhalten, oder sein mit einem Platinblech *O* bekleideter Teil mit dem Platindraht *P* in Berührung gebracht werden. Dieser isolierte Draht und die Platinplatte sind mit einer Stromleitung, in der sich eine elektromagnetische Glocke

befindet, verbunden. Durch Drehung der Schraubenmutter senkt man den Platindraht auf das frei schwebende Hebelende, bis das Signal ertönt und notiert den Teilstrich, auf den der Zeiger *R* weist. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit, gewöhnlich einer Minute, wird die Einstellung in derselben Weise wiederholt. Aus dieser Einstellung kann dann die Senkung des Druckstiftes in dem zu untersuchenden Stoff abgeleitet werden.

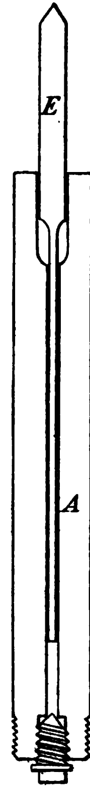


Fig. 60.
1/4 nat. Gr.

Der zu untersuchende Stoff wird in den Druckzylinder *A*, Fig. 60, der unten durch eine Schraube fest verschlossen werden kann, gewöhnlich in Form von 2—3 cm hohen Zylindern, welche die Bohrung des Druckzylinders fast füllen, durch die obere Öffnung desselben eingeführt.

Die Belastung bezw. Entlastung des Hebels wurde gewöhnlich bei frei schwebendem Hebelende ausgeführt. In zwei der Belastung folgenden Minuten betrug, wie Versuche mit einem Stahlzylinder unter dem Druckstift zeigten, die Senkung des Hebelendes 0,03 Teilstriche pro Minute für je 100 kg pro 1 qcm des Druckstabquerschnittes der Belastungsänderung. Nach Verlauf dieser 2 Minuten war keine weitere Senkung des Hebelendes auch bei Belastungszunahmen von 1000 kg bis zu 2250 kg pro 1 qcm zu bemerken. Demnach sind jene nachträglichen Senkungen einer nachträglichen Biegung des Hebels zuzuschreiben, was durch das Auftreten von nachträglichen Hebungen des Hebelendes nach Entlastungen, wobei sich der krumm gebogene Hebel nachträglich streckt, bestätigt wird. Zur Vermeidung des Einflusses dieser Nachwirkungen auf die Bestimmungen der Senkungsgeschwindigkeiten des Druckstiftes wurde bei kleinen Geschwindigkeiten mindestens 2 Minuten nach der Belastungsänderung gewartet, bevor mit der Geschwindigkeitsmessung begonnen wurde.

Die Ausflußgeschwindigkeit des Eises und seine Schmelzkurve.

Nachdem man im Druckzylinder *A* 0,5 g Wasser durch Abkühlung in Eis verwandelt hatte, wurden auf das Eis einige Tropfen Quecksilber gegossen und der Druckstift und Druckstab

in den Zylinder geführt. Das Quecksilber füllte den freien Raum zwischen der Zylinderwand und den Druckübertrӓgern aus, wodurch die Temperatur des Druckstiftes der Badtemperatur bedeutend näher gebracht wurde, als wenn man die Zugabe von Quecksilber unterließ.

Der innere Durchmesser des Zylinders, in dem das Wasser fror, betrug 5,033 ± 0,004 mm, der Querschnitt also 0,1988 qcm. Der Durchmesser der ebenen, kreisförmigen Stirnfläche des Druckstiftes Nr. 2 betrug 4,85 ± 0,01 mm, die Ebene der Druckfläche maß also 0,1847 qcm. Demnach betrug die Größe der ringförmigen Ausflußöffnung 0,0141 qcm.

Ein Teilstrich der Schraubenteilung auf dem Umfang der Schraubenmutter entspricht 0,004538 mm Senkung des Druckstiftes. Betrachtet man die Menge Eis, die sich oberhalb der Fortsetzung der ebenen Druckfläche des Druckstiftes befindet, als die ausgeflossene Menge, so hat man die Senkung des Druckstiftes mit dem Querschnitt der Zylinderbohrung zu multiplizieren. Ein Teilstrich des Schraubenumfanges würde dann einer ausgeflossenen Menge von 0,0902 cmm, die einen ringförmigen Zylinder von 0,064 mm Höhe bildet, entsprechen. Betrachtet man die Menge Eis, welche sich über dem ursprünglichen Niveau des Eises befindet, als die ausgeflossene Menge, so wäre dieselbe gleich dem Querschnitt der Endfläche des Druckstiftes, multipliziert mit der Senkung des Stiftes, also gleich 0,1847 qcm × 0,0004538 cm = 0,0838 cmm für jeden Teilstrich des Schraubenumfanges.

In der Tabelle I, sind die Geschwindigkeiten, mit denen der Druckstift bei einer Belastung von p kg pro 1 qcm sinkt gemessen in Skalenteilen des Schraubenumfanges pro Minute, an, gegeben. Die den Teilstrichen pro 1 Min. proportionalen Ausflußgeschwindigkeiten oder Längen der ausgeflossenen Röhren können nach obigen Angaben leicht in cmm pro 1 Min. berechnet werden. Da bei der Kristallisation das Wasser sich ausdehnt, so erfüllt das Eis vollständig den gebotenen Raum. Eine vorläufige Zusammenpressung des Stoffes war also hier nicht nötig, deshalb konnten die Bestimmungen der Ausflußgeschwindigkeiten bei kleinen Drucken begonnen und zu höheren fortschreitend beendigt werden, bis bei einem gewissen Druck, der von der Temperatur abhängig ist, eine plötzliche Beschleunigung des Ausflusses eintritt. Ist dieser Druck erreicht, so stürzt der be-

Tabelle I.

mp.	Druck kg pro 1 qcm	Ausflußgeschw. in Skalenteilen pro 1 Min.					Mittel	
5,7°	114	1,8	1,0	0,6			1,1	Bei 642 kg war die Bewegung des Hebelendes noch stationär, bei 665 kg stürzte das Hebelende und hob sich auch bei schneller Senkung der Unterlage nicht mehr von ihr.
	174	2,3	1,9	2,0	2,5		2,2	
	257	8,5	7,3	6,5	7,5		7,4	
	291	12,3	12,0	11,0			11,8	
	276	19	19	17			18,3	
	494	50	47				48,5	
	611	102	98				100	
10,7°	114	0,02	0,10	0,05			0,04	Wurde noch ein Gewichtsstück dem frei schwebenden Hebelende hinzugefügt, wodurch der Druck von 1116 auf 1130 kg stieg, so stürzte das Hebelende auf seine Unterlage.
	257	1,2	1,3	1,1	1,0		1,2	
	376	3,5	3,3	3,7	3,0		3,4	
	494	8,0	8,0	7,0	8,5		7,9	
	611	22	21	17	21		20,2	
	744	43	42	41			42	
	863	86	82	86			85	
	998	170					170	
	1116	230					230	
-15,7°	376	0,4	0,3	0,2	0,2		0,28	Bei 1729 kg erfolgte der Sturz des Hebelendes, darauf wurde der Druck auf 1669 erniedrigt und die stationäre Geschwindigkeit 44 gemessen. Steigerte man jetzt den Druck wieder auf 1729, so stürzte das Hebelende nicht ab, sondern bewegte sich ziemlich gleichmäßig abwärts. Der Sturz trat erst bei 1787 kg ein. Bei Wiederholung wurde dasselbe gefunden.
	494	1,7	1,7	1,7			1,7	
	611	6,3	6,2	6,0	6,5		6,2	
	744	16	17	18			17	
	863	29	28	27			28	
	998	38	34	32			35	
	1116	46	43				45	
	1233	40	29				35	
	1361	30	30				30	
	1611	60	60				60	
-21,7°	376	0,2	0,3	0,1	0,1		0,18	Bei der Drucksteigerung auf 2100 kg erfolgte der Sturz, bei 2000 bewegte sich das Hebelende gleichmäßig.
	494	0,4	0,4	0,2	0,2		0,3	
	611	0,6	0,5	0,5	0,5		0,5	
	744	3,0	3,7	3,5	4,0		3,5	
	863	12	11	11	10	11	11	
	998	21	19	20			20	
	1116	34	26	29	34		31	
	1175	40	40				40	
	1303	67	63				65	
	1611	27	23	24			25	
-30,0°	998	2,2	1,9	2,3			2,1	Nachdem das Hebelende bei 2237 kg 2 Min. lang mit einer Geschwindigkeit von 220 Skt. pro Minute sich gesenkt hatte, trat der Sturz ein. Nach Erniedrigung des Druckes auf 2000 trat bei Drucksteigerung auf 2237 kg widerum der Sturz ein.
-29,7	1303	11	11				11	
-129,1	611	34	36				35	
-28,6	1929	73	88				80	
-27,6	2237	220	220				220	

lastete Hebel mit großer Geschwindigkeit auf die Stützlinie im Rahmen *J*, und kann dann auch durch schnelle Senkung desselben nicht mehr von derselben gelöst werden. Bei einer Senkung des freien Hebelendes von 9 mm pro Sekunde folgte das Hebelende noch seiner Unterlage, während bei einem etwas niedrigerem Druck die größten Senkungen nur $^1/_{60}$ dieses Betrages erreichten. Es steigt also mit steigendem Druck bei konstanter Temperatur die Ausflußgeschwindigkeit des Eises schnell an, um dann bei einem gewissen Druck, der von der Temperatur abhängig ist, diskontinuierlich zu Werten zu steigen, die mit jener Hebelvorrichtung nicht mehr meßbar sind. Auf den Beobachter macht es den Eindruck, als ob es sich hier um den Übergang von einer stark gehemmten Bewegung des Druckstiftes zu fast freier Bewegung desselben in der Eismasse handelt. Die plötzliche Zunahme dieser Bewegung ist mit dem Übergang der stark wachsenden Streckungen eines über seine Elastizitätsgrenze beanspruchten Metallzylinders zur Bewegung der streckenden Last nach dem Riß zu vergleichen. Wie der Vergleich der Temperaturen und Drucke, bei denen der plötzliche Anstieg der Ausflußgeschwindigkeit eintritt, mit den Koordinaten der früher festgelegten Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises lehrt, tritt der Sturz des Hebels ein, wenn bei einer gegebenen Temperatur der Druck der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises überschritten wird.

Die Übereinstimmung der unmittelbar nacheinander gemessenen Geschwindigkeiten zeigt, daß der Druckstift bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck sich mit stationärer Geschwindigkeit im Eise fortbewegt. Erniedrigt man aber den Druck, so sinkt der Druckstift bei demselben Druck immer mit kleinerer Geschwindigkeit, als vorher bei steigendem Druck. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine, die bei allen untersuchten Stoffen, auch bei den amorphen sich gezeigt hat. Bei steigenden Drucken bewegt man sich auf einer Ausflußkurve, welche diejenige überlagert, auf der man sich bei fallenden Drucken bewegt. Im allgemeinen haben die Ausflußgeschwindigkeiten, die bei steigenden Drucken bestimmt wurden, die Neigung, mit der Zeit abzunehmen, während die bei fallenden Drucken bestimmten Ausflußgeschwindigkeiten die Tendenz, mit der Zeit zu wachsen, besitzen.

Bei -15^0 und -21^0 nimmt die Geschwindigkeit bei

1233 bez. 1611 kg, also kurz vor den Belastungen, die den Sturz des Hebels hervorrufen, erheblich ab. Man könnte glauben, daß sich hier eine kleine Menge einer anderen Eismodifikation, die bedeutend zäher als das gewöhnliche Eis ist, gebildet hat, aber merkwürdigerweise zeigt sich diese Erscheinung bei — 28° nicht.

Die stationäre Geschwindigkeit wird sowohl vom Druck als auch von der Temperatur in ganz ungewöhnlichem Maße beeinflußt. Am leichtesten übersieht man diesen Einfluß in der Tab. II, in welcher die graphisch interpolierten Geschwindigkeiten in Skalenteilen pro Minute aufgeführt sind.

Tabelle II.

p kg pro 1 qcm	— 5,7°	— 10,7°	— 15,7°	— 21,7°
100	0,9	0,03	—	—
200	4,1	0,3	—	—
300	11,8	2,0	0,1	—
400	22,5	4,1	0,3	0,15
500	49,5	8,3	1,5	0,3
600	95,0	19	5,1	0,5
700	—	34	12,6	2,5
800	—	60	22,0	7,0
900	—	101	—	13,5
1000	—	170	—	20,5
1100	—	—	—	30
1200	—	—	—	53
1300	—	—	—	65

Ein Druckzuwachs von 100 kg bringt in der Regel einen Geschwindigkeitszuwachs um das Doppelte der vorhandenen Geschwindigkeit hervor, bei kleineren Drucken ist die Zunahme sogar noch größer. Auch der Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit bei konstantem Druck ist ein ganz ungewöhnlich großer. Es genügt eine Temperaturerhöhung von — 15,7° auf — 5,7°, um die Geschwindigkeiten auf das 20- bis 100fache ihres Wertes anwachsen zu lassen. Mit abnehmender Temperatur wird der Temperatureinfluß etwas kleiner. Es erinnert die starke Abhängigkeit der Viskosität des Eises von der Temperatur an die unterkühlter Flüssigkeiten in der Nähe des Temperaturintervalles ihrer Erweichung bezw. Erstarrung, über die früher [1]) einige Messungen, deren Resultate man in Fig. 56 übersieht, angestellt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, S. 17—32, 1899.

wurden. Die landläufige Meinung, daß ein kristallisierter Stoff bei Annäherung an seinen Schmelzpunkt erweicht, ist in dem Sinne, daß die Viskosität solcher Stoffe mit der Annäherung an ihre Schmelzkurve stark abnimmt, als richtig anzuerkennen, obwohl sie sich auf Erfahrungen stützte, wie die Erweichung von Pech, Wachs und ähnlichen nicht definierten Gemengen, die zum Teil oder vollständig amorph sind, und demnach bei solchen Schlüssen nicht in Betracht gezogen werden dürften.

Die Drucke, bei denen ein diskontinuierliches Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeiten stattfindet, sind bei verschiedenen Temperaturen folgende.

Tabelle III.

t^0	Druck, bei dem der Hebelsturz eintrat, in kg pro 1 qcm	Höchster Druck, bei dem noch eine stationäre Geschwindigkeit gemessen wurde	Schmelzdruck [1]) in kg pro 1 qcm	Δ
− 5,7	665	642	678	+13
− 10,7	1130	1116	1225	+95
− 15,7	1729	1611	1681	−14
− 21,7	2100	2000	2170	+70
− 27,6	2240	2220	—	—

Vergleicht man die Drucke, bei denen der Hebelsturz eintrat, mit den Schmelzdrucken, so sieht man aus den Δ-Werten, daß bald jene größer sind als diese, bald auch das umgekehrte Verhältnis eintritt. Berücksichtigt man, daß kleine Temperaturfehler erhebliche Abweichungen der Drucke hervorrufen, und daß die Messung der Drucke am Hebelapparat ungenauer als am Manometer ist, weil am Drehpunkte des Hebels nicht unerhebliche Reibungswiderstände zu überwinden sind, so steht nichts der Folgerung im Wege, *daß der Hebelsturz gerade bei den Schmelzdrucken eintritt.* Die dynamische Methode führt also zu denselben Koordinaten der Schmelzkurve, welche die statische Methode ergab.

Wie oben bemerkt, wurde auf das Eis etwas Quecksilber gegossen, um die bessere Herstellung der Badtemperatur im Druckstift zu bewirken. War Luft zwischen der Zylinderwand und den Drucküberträgern, so trat der Hebelsturz schon unter folgenden Bedingungen ein.

[1]) Ann. d. Phys. 2, S. 1, 1900.

Tabelle IV.

t^0	Druck, bei dem der Hebelsturz eintrat, in kg pro 1 qcm	Höchster Druck, bei dem noch eine stationäre Geschwindigkeit gemessen wurde	Schmelzdruck in kg pro 1 qcm
— 2,0	38	30	268
— 4,0	54	45	502
— 10,7	930	840	1225
— 21,7	1100 bez. 1300	1000	2170

Dem Umstande entsprechend, daß bei diesen Versuchen die Temperatur des Druckstiftes bedeutend höher als die Badtemperatur war, tritt der Hebelsturz bei bedeutend kleineren Drucken ein. Die Versuche der Tab. IV waren mit einem Druckstift ausgeführt, der eine kleinere ringförmige Ausflußöffnung (nur 0,0064 qcm) frei ließ, als der Druckstift, mit dem die Versuche der Tab. III ausgeführt waren, und trotzdem ist unter der breiteren Basis der Hebelsturz bei kleineren Drucken eingetreten, als unter der kleineren Basis, der die größere Ausflußöffnung entspricht.

Innerhalb der Temperatur- und Druckgrenzen, auf die sich jene Versuche beziehen, wachsen die Ausflußgeschwindigkeiten kontinuierlich bei Temperatur- und Drucksteigerungen, bis man an der Schmelzkurve des Eises anlangt, hier aber tritt ein sprungweises Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeit ein, was auch vorauszusehen war.

Da nach Poynting und W. Ostwald das Eis, wenn es so gepreßt wird, daß seine Schmelze leicht abfließen kann, bei sehr viel niedrigeren Drucken als den Schmelzdrucken schmelzen soll, so wurden noch Versuche unter Bedingungen angestellt, die den Abfluß des eventuell gebildeten Wassers besonders erleichtern und das Gebiet kleinerer Drucke der Messung zugänglich machen. Zu diesem Zweck diente ein Druckstift mit kegelförmiger Druckfläche, dessen Längsschnitt in Fig. 58 wiedergegeben ist. Die Grundfläche des Kegels maß 0,1599 qcm, entsprechend dem Durchmesser der Kegelbasis 4,50 ± 0,03 mm, und der Scheitelwinkel des Kegels betrug 78°. Da der Querschnitt der Zylinderbohrung, wie füher, 0,1988 qcm betrug, so war der Querschnitt der ringförmigen Ausflußöffnung 0,0389 qcm, also fast dreimal so

groß als bei der ersten Versuchsreihe. Dazu kommt noch die den Ausfluß begünstigende Form des Druckstiftes.

Tabelle V.

	p in kg pro 1 qcm	Geschwindigkeit in Skalenteilen pro 1 Min.					Mittel
$t = -10,7^0$	63	1,5	1,5	1,3	1,4		1,4
	134	3,0	2,5	2,2			2,6
	204	4,0	4,0	3,8			3,9
	294	10,5	11,5	10,0	9,0		10,2
	333	23	23	22	20		22
	403	44	36	35			38
$t = -21,7^0$	63	0,0	0,0	0,0			0,0
	134	0,35	0,6	0,6	0,6	0,5	0,57
	204	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	274	4,0	4,0	5,0	3,5	4,0	4,1
	333	7,0	7,0	7,0	6,5		6,9
	368	8,0	8,5	8,0			8,2
	437	16,0	15,0	16,0			15,7
	574	42,0	40,0	36,0			39
	709	85	85				85
	1002	220					220
	1160	300					300

Ein diskontinuierliches Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeiten ist nirgends eingetreten. Lange bevor der Hebelsturz eingetreten wäre, wurden die Geschwindigkeiten so groß, daß sie nicht mehr bequem verfolgt werden konnten. Würde eine zweite Schmelzkurve des Eises existieren, so hätte der Hebelsturz bei $-10,7^0$ unter dem Drucke von 118 kg eintreten sollen. Bei $-21,7^0$ wäre man berechtigt, den Hebelsturz bei Überschreitung des Druckes von 230 kg zu erwarten. Bei diesen Drucken ist nichts zu bemerken, was auf eine Schmelzung des Eises deuten könnte. Auf die Überlegungen, die zur Vermutung der Existenz einer zweiten Schmelzkurve geführt haben, wird im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

Über die Geschwindigkeit des Sinkens von Stahlzylindern in Eisplatten sind früher bei kleinen Drucken einige Versuche

on Pfaff[1]) und Th. Andrews[2]) angestellt worden. Zur Entcheidung der Frage nach der Abhängigkeit der Plastizität von ler Temperatur und der Größe der deformierenden Kraft können liese Versuche kaum herangezogen werden. Daß es im Eise oestimmte Richtungen gibt, nach denen die Schichten viel leichter verschiebbar sind als nach anderen Richtungen, ist von O. Mügge[3]) festgestellt worden.

All diese Versuche, sowie die Beobachtungen in der Natur an Gletschern, Schnee und Eismassen lehren, daß die innere Reibung des Eises verhältnismäßig gering ist und mit der Annäherung an seine Schmelzkurve schnell abnimmt. Die neuen Versuche illustrieren dieses Verhalten des Eises durch untereinander vergleichbare Zahlenwerte und zeigen, daß die innere Reibung des Eises bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck schnell abnimmt, während bei einigen anderen Stoffen, dem Naphtalin und Piperin, bei steigenden Drucken zuerst eine Abnahme der inneren Reibung und dann eine Zunahme derselben konstatiert wurde. Das Eis ist also zum Fließen wie geschaffen.

Die Ableitung der zweiten Schmelzkurven nach J. H. Poynting und W. Ostwald.

Die Koordinaten der zweiten Schmelzkurve des Eises suchte Poynting durch Ausführung eines isothermen Kreisprozesses zu bestimmen. Wird auf dem Eise der Druck in der Weise gesteigert, daß das eventuell gebildete Wasser abfließen kann, so beträgt die Arbeit bei der Schmelzung der Masseneinheit, *wenn die Schmelzung wirklich eintritt*, Pv''_p. Darauf wird das unterkühlte Wasser auf den Druck p gebracht und die Kristallisation unter einem dicht schließenden Stempel eingeleitet, die Arbeit beträgt jetzt $p\,(v'_p - v''_p)$. Bringt man darauf das Eis auf den Druck P, so ist der Kreisprozeß vollendet, und setzt man die Schmelzwärme beim Druck P gleich der negativen Kristallisationswärme beim Druck p und vernachlässigt auch den Unterschied

[1]) Pfaff, Sitzungsberichte d. phys.-med. Soc. Erlangen, Heft 7, S. 72, 1875.

[2]) Th. Andrews, Proc. Roy. Soc. 1892.

[3]) O. Mügge, Jahrb. f. Mineralogie u. Geologie 2, S. 211, 1895.

der Kompressionsarbeiten bei der Kompression des Wassers von P auf p und der Dilatation des Eises bei der Druckerniedrigung von p auf P, so folgt:

$$P v''_P - p\,(v'_p - v''_p) = 0\,,$$

oder

$$P = \frac{v'_p - v'_p}{r''_P}\,p\,.$$

Berücksichtigt man, daß

$$\frac{d\,T}{d\,p} = \frac{v' - v''}{R}\,T,$$

so folgt

$$\frac{d\,T}{d\,P} = \frac{v''}{R}\,T.$$

Da die Differenz der Volumen des Wassers und Eises ungefähr 0,1 des Eisvolumens beträgt, so ist das $d\,T/d\,P$ der zweiten Schmelzkurve gegen 10 mal größer als das $d\,T/d\,p$ der bekannten Schmelzkurve.

Man bemerkt, daß die Schlüsse Poyntings mit der Annahme, daß beim Druck P wirkliche Schmelzung eintritt, stehen und fallen. Diese Annahme ist aber eine ganz willkürliche. Das Ganze läuft auf eine petitio principii heraus.

Die willkürliche Annahme Poyntings hat Ostwald durch einen Beweis, daß bei Überschreitung des Druckes P die Schmelzung eintreten muß, zu ersetzen gesucht. Den Hauptteil dieses Beweises aber hat Ostwald gerade sehr kurz, als einen selbstverständlichen Analogieschluß, behandelt. Infolgedessen hat sich gerade hier ein Fehler, der alle weiteren Folgerungen in Frage zieht, eingeschlichen.

Steigert man den Druck auf einem Zweiphasensystem, bestehend aus Flüssigkeit und Dampf, so verschwindet der Dampf und damit der reale Druck desselben. Trotzdem kann man mit N. Schiller[1]) von einer Dampfspannung der Flüssigkeit unter einem Drucke, der höher ist als diese Dampfspannung, sprechen, obwohl diese Dampfspannung nicht mehr meßbar ist. Diese Dampfspannungen wollen wir als virtuelle zum Unterschiede von den reellen bezeichnen. Zeichnet man nun auf der (T, π) Ebene (Fig. 61) die reellen Dampfspannungskurven eines Kristalles und

[1]) N. Schiller, Wied. Ann. 53, S. 396, 1894.

einer Schmelze π'' und π', deren nicht absolut stabilen Stücke punktiert gezeichnet sind, und für einen beliebigen Druck p ihre virtuellen Dampfspannungskurven $\pi'' + \Delta\pi''$ und $\pi' + \Delta\pi'$, so schneiden sich die beiden reellen Kurven im Punkt A und die beiden virtuellen im Punkt B, dem Schmelzpunkt beim erhöhten Druck p.

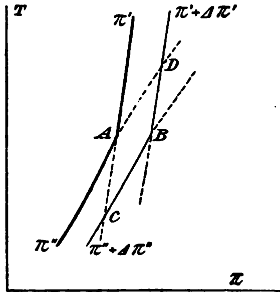


Fig. 61.

Ferner bemerkt man noch die beiden Schnittpunkte C und D. In C schneidet die virtuelle Dampfspannungskurve des Eises das nicht absolut stabile Stück der Kurve des unterkühlten Wassers und in D die virtuelle Kurve des Wassers das nicht absolut stabile Stück der Dampfspannungskurve des nicht realisierbaren „überhitzten" Eises. Ostwald steht nicht an, im Auftreten der Schnittpunkte C und D den Beweis für die Existenz von Gleichgewichten einerseits zwischen dem unterkühlten Wasser unter einem Druck der Kurve π' und dem Eise unter dem Druck P und andererzwischen dem überhitzten Eise unter einem Druck der Kurve π'' und dem Wasser unter dem Druck P zu sehen, und schließt dann weiter, daß, wenn der Druck P überschritten wird, das Eis schmelzen würde, da seine Dampfspannung dann die des unterkühlten Wassers bei derselben Temperatur übertreffen würde und infolgedessen das Eis unter dem Druck P in das unterkühlte Wasser unter dem Druck π' destillieren müßte.

Nun sind aber Schlüsse auf eventuell auftretende Gleichgewichte aus Schnittpunkten von Dampfspannungskurven nur dann zulässig, wenn die beiden sich schneidenden Teile der Kurven absolut stabilen Gleichgewichten oder Gleichgewichten gleicher Stabilität angehören. Da aber bei den Schnittpunkten C und D diese Bedingung nicht erfüllt ist, so sind auch alle ferneren Schlüsse nicht zulässig und die Existenz einer zweiten Schmelzkurve sowohl beim Eise als auch bei anderen Stoffen ist nicht bewiesen.

Das Diagramm (Fig. 61) ist die Projektion eines räumlichen Modells, aus dem sich ergibt, daß sich die räumlichen Kurven, welche den Projektionen AC und BC auf der πT-Ebene entsprechen, gar nicht schneiden, wodurch dann auch der Schluß,

daß im Schnittpunkt jener beiden Projektionen, im Punkt C, die Dampfspannungen des gepreßten Kristalls und seiner ungepreßten Schmelze einander gleich werden, hinfällig wird.

Denkt man sich auf der ($\pi\,T$) Ebene die Achse der äußeren Drucke, p, senkrecht errichtet und trägt die virtuellen Dampfspannungen des Kristalls und seiner Schmelze auf die $p\,T$-Ebene als Senkrechte auf, so schneiden sich die Flächen virtueller Dampfspannungen in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf der $p\,T$-Ebene die gewöhnliche Schmelzkurve ist; auf der $\pi\,T$-Ebene geht die Projektion jener räumlichen Kurve durch die Punkte A und B.

Konstruiert man noch zu diesen beiden Flächen virtueller Dampfspannungen die dritte Fläche, die der Drucke des ungesättigten Dampfes (für diese Fläche gilt die Gleichung $p = \pi$), so schneiden sich die drei Flächen in einem Punkte, von dem aus die räumlichen Schnittkurven je zweier der Flächen ihren Ursprung nehmen. Die Projektion dieser drei räumlichen Schnittkurven auf der $p\,T$-Ebene gibt den Tripelpunkt: Dampf, Flüssigkeit und Kristall, mit den drei Gleichgewichtskurven.

Die Fläche der virtuellen Dampfspannungen des Kristalls liegt bei Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve unter der Fläche der virtuellen Dampfspannungen der unterkühlten Flüssigkeit, projiziert man zwei Schnitte der beiden Flächen mit zwei der $\pi\,T$-Ebene parallelen Flächen, die zwei verschiedenen Drucken entsprechen, auf die $\pi\,T$-Ebene, so können sich diese Projektionen schneiden, während die projizierten, räumlichen Kurven sich nicht schneiden. Die Behauptung, daß die Dampfspannungskurve der unterkühlten Schmelze die virtuelle Dampfspannungskurve für den äußeren Druck p schneidet, ist dahin zurechtzustellen, daß diese Kurven im Raume sich nicht schneiden, sondern nur ihre Projektionen auf der $T\pi$-Ebene sich schneiden. Damit fällt auch der Grund für ein Gleichgewicht zwischen gepreßtem Kristall und ungepreßter Schmelze.

Von E. Riecke[1]) ist auf Grundlage der Theorie des Gleichgewichtes heterogener Systeme von J. W. Gibbs der Einfluß eines Zuges oder Druckes auf den Schmelzpunkt eines Kristalls berechnet worden. Vor allem ergibt sich im Gegensatz zur Ableitung von Ostwald, daß der Schmelzpunkt des Kristalls sowohl bei der Wirkung von komprimierenden als auch von dilatierenden

[1]) E. Riecke, Wied. Ann. 54, S. 731, 1895.

Kräften erniedrigt wird. Ferner ist der quantitative Einfluß jener Kräfte auf den Schmelzpunkt sehr viel kleiner als nach Poynting und Ostwald. Bezeichnet $\varDelta T$ die Änderung des Schmelzpunktes, wenn eine Kraft P_a parallel der Achse a eines Kristalls wirkt, v'' sein spezifisches Volumen, R die Schmelzwärme in mechanischem Maße, T_0 die absolute Schmelztemperatur und E_a den Elastizitätskoeffizienten in der Richtung parallel der kristallographischen Achse a, so ist:

$$\varDelta T = -\frac{1}{2}\frac{v'' T_0}{R E_a} P_a^2 .$$

Demnach ergibt sich nach E. Riecke die Änderung des Eisschmelzpunktes pro 1 kg der pro 1 qcm wirkenden Kraft P_a zu:

$$\varDelta T = -0{,}0000036\, P_a^2 .$$

Außerdem behandelte E. Riecke noch den Fall, daß der Kristall einem allseitig gleichen Druck P unterworfen ist, während in der Schmelze desselben der Druck p herrscht. Nach einer kleinen Umformung der Endformel E. Rieckes ergibt sich

$$dP = dp .$$

Damit ein Gleichgewicht bestehen kann, muß also einer Druckänderung im Kristall eine gleiche Druckänderung in der Schmelze folgen. Um die Berührung beider Phasen realisieren zu können, müssen die beiden Drucke p und P gleich anfangs gleichgemacht werden. Man kommt also zum bekannten Satz, daß wenn ein Stoff in zwei Phasen vorhanden ist, als Gleichgewichtsbedingung neben der Gleichheit der Temperatur notwendig die Gleichheit des Druckes in allen Punkten des Systems bestehen muß, auch wenn sich in demselben irgendwelche feste, halbdurchlässige Wände befinden sollten.

Bemerkungen über das Verhalten anderer Stoffe.[1])

Das dT/dp der vermuteten zweiten Schmelzkurve des Phosphors würde sich zu 0,8° pro 1 kg Druck berechnen, die Schmelzung sollte also, da der Schmelzpunkt des gelben Phosphors bei 44,2° liegt, bei 20° unter dem Druck von 30 kg pro 1 qcm und bei 0° unter dem Druck von 55 kg pro 1 qcm beginnen. Doch war bei 20° unter dem Druck von 90 kg und bei 0° unter dem Druck von 210 kg keine Senkung des Druckstiftes im Ver-

[1]) Ann. d. Phys. 7, S. 215—224, 1902.

laufe von 30 Min. bemerkbar. Die Bewegung des Druckstiftes beginnt erst bei höheren Drucken und wächst dann mit dem Druck schnell an, ähnlich wie beim Wasser.

Das dT/dp der zweiten Schmelzkurve des Naphtalins würde $0{,}21^0$ pro 1 kg Druck betragen. Da der Schmelzpunkt des Naphtalins unter dem Druck von 1 kg bei 80^0 liegt, so sollte die Schmelzung bei 70^0 unter 50, bei 60^0 unter 100, bei 37^0 unter 200 und bei 17^0 unter 300 kg beginnen. Bei diesen Zustandspunkten findet aber keine Bewegung des Druckstiftes statt, während 20 Min. war eine solche nicht zu bemerken.

Aus den Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe folgt, daß das Fließen derselben nicht durch eine vorhergehende Schmelzung bedingt wird, sondern daß die Plastizität, die reziproke innere Reibung, eine den Kristallen eigentümliche Eigenschaft ist. Dieselbe wächst schnell mit der deformierenden Kraft und mit steigender Temperatur und erreicht bei Temperaturen in der Nähe der Schmelzkurve immer sehr erhebliche Beträge. Auch Stoffe, welche bei Temperaturen weit von ihrem Schmelzpunkt als nicht plastisch erscheinen, werden es aller Wahrscheinlichkeit nach in der Nähe ihrer Schmelzkurve.

Beim kristallisierten Piperin und Naphtalin, sowie beim amorphen Piperin konnte ein deutliches Maximum der Ausflußgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck konstatiert werden. (Ann. d. Phys. **7**, S. 216—220.)

Das Zustandsdiagramm des Ammoniumnitrats, für welches man in Fig. 7 (Ann. d. Phys. **7**, S. 223) die Koordinaten der Gleichgewichtskurven, bestimmt nach der statischen Methode, findet, konnte auch nach der dynamischen Methode auf Grundlage von Bestimmungen der Ausflußgeschwindigkeiten ausgearbeitet werden.

Die Ausflußgeschwindigkeiten von Metallen wurden von N. Werigin, J. Lewkojeff und dem Verfasser in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem oben beschriebenen Apparat gemessen. (Ann. d. Phys. **10**, S. 647.) Es ergab sich, daß die Plastizität der Metalle bei derselben Temperatur in folgender Reihe abnimmt:

K . Na . Pb . Tl . Sn . Bi . Cd . Zn . Sb

und daß ein Temperaturzuwachs von 10^0 in der Regel bei gleichen Drucken und gleichen Ausflußöffnungen die Ausflußgeschwindigkeit nahezu verdoppelt. Es

verdient Beachtung, daß derselben Regel gewöhnlich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen folgt. Auch für die Geschwindigkeit des Verlaufes elastischer Nachwirkungen gilt nach E. Wiechert dieses Gesetz. (Sitzungsberichte der Phys.-ökonom. Ges. zu Königsberg 1893, S. 6.)

Über die Änderungen des Aggregatzustandes bei der Abkühlung eines chemisch homogenen Weltkörpers.

Sinkt die Temperatur einer frei schwebenden, chemisch homogenen Flüssigkeitskugel, so entsteht die Frage, in welchen Schichten und Zonen der Kugel die Temperatur zuerst unter die Schmelzkurve sinkt, wodurch die Möglichkeit des Beginnes der Kristallisation gegeben ist.

Es sind hierbei zwei Hauptfälle zu unterscheiden: erstens der Fall, in dem bei der Abkühlung der Flüssigkeitskugel Konvektionsströme sich ausbilden können, und zweitens der Fall, in dem die konzentrischen Schichten der Kugel in Ruhe bleiben, weil die Temperatur- und Druckzunahme zum Zentrum der Kugel eine solche ist, daß die Dichte zum Zentrum hin durchweg zunimmt.

Ist die Temperatur im Innern der Kugel durch die Tätigkeit der Konvektionsströme überall dieselbe, so wird, wenn die Unterkühlung, bei der in nicht zu langen Zeiträumen Kristallisationszentren auftreten, unabhängig vom Druck ist, die Kristallisation in einer Tiefe beginnen, die dem Druck des maximalen Schmelzpunktes entspricht. In dieser Tiefe wird die Kristallisation ohne Volumenänderung vor sich gehen; es bildet sich im Innern der Kugel eine kristallisierte Kugelschale, von der aus die Kristallisation nach der Oberfläche hin schneller unter Kontraktion und nach der Tiefe hin langsamer unter Dilatation vor sich geht. Durch die Kristallisation unter Dilatation wird die kristallisierte Kugelschale in gewissen Perioden gesprengt und ein Teil der Flüssigkeit in ihr emporgepreßt werden. Nach Kristallisation der obersten Kugelschichten würde die Flüssigkeit aus dem Innern auf die Oberfläche der Kugel gelangen und es könnten dann dort den Mondkratern ähnliche Gebilde entstehen, wie dieselben von

H. Ebert[1]) künstlich durch Emporpressen einer Schmelze durch die Öffnung einer Platte erhalten worden sind.

Die maximale Tiefe, bis zu der die Kristallisation in der Kugel vordringen könnte, wird durch den Druck, bei dem $dT/dp = \infty$ wird, bestimmt. Ist die Kristallisation bis zu dieser Tiefe vorgeschritten, so wird bei weiterer Abkühlung das Innere zu einem amorphen Stoffe erstarren.

Im zweiten Falle, in dem sich keine Konvektionsströme ausbilden und die Temperatur mit der Tiefe beständig zunimmt, sind zwei weitere Fälle zu unterscheiden. Nimmt mit wachsender Tiefe ϱ die Temperatur T mit steigendem Druck p schneller zu als auf der Schmelzkurve, gilt also die Beziehung:

$$\frac{\frac{dT}{d\varrho}}{\frac{dp}{d\varrho}} > \frac{dT}{dp},$$

so wird bei der Abkühlung die Temperatur zuerst auf der Kugeloberfläche bis auf die Schmelzkurve sinken und die Kristallisation auf der Oberfläche beginnen. Gilt die umgekehrte Beziehung, so beginnt die Kristallisation im Innern der Kugel, und das Kristallisierte wird etwas unter die Tiefe, in welcher der Druck des maximalen Schmelzpunktes herrscht, sinken. Der weitere Verlauf der Kristallisation wird dann dem des ersten Hauptfalles ähnlich.

Beginnt die Kristallisation auf der Oberfläche der Kugel, so werden die kristallisierten Schollen wegen ihrer Kristallisationskontraktion untersinken, wobei sie in Schichten gelangen, deren Temperatur durchweg die Temperatur der Schmelzkurve übersteigt. Durch das Untersinken der Schollen und ihre Schmelzung in der Tiefe wird die oberste Schicht umgerührt, so daß ihre Temperatur konstant bleibt, bis wegen stark vorgeschrittener Kristallisation die konvektive Bewegung in dieser Schicht aufhört, wodurch die Menge der ausgestrahlten Sonnenwärme plötzlich stark fallen würde. Solange aber die Schollen der obersten Schicht noch vollkommen beweglich sind, wird ihre Bildung an der Oberfläche eine periodische sein. Durch Untersinken der Schollen wird die Temperatur auf der Oberfläche bis zum Schmelzpunkt steigen, so daß die Bildung von Kristallisationszentren aufhört. Dieselbe wird

[1]) Wied. Ann. **41**, S. 351, 1890.

'st wieder merklich, wenn die Temperatur bis zu einem gewissen etrage unter den Schmelzpunkt gesunken ist. Dadurch wird die ahl der Schollen, Sonnenflecke, eine periodische Abhängigkeit on der Zeit aufweisen. Die Größe der Periode wird ceteris ›aribus mit der Tiefe der Schicht, bis zu der das Kristallisierte ıntersinkt, zunehmen, und da mit der Zeit diese Tiefe zunehmen wird, so wird auch die Größe der Periode mit der Zeit zunehmen. Sind in der kristallisierenden Flüssigkeit Gase gelöst, so wird der größte Teil derselben bei der Kristallisation entbunden, wofür es zahlreiche Beispiele gibt (Protuberanzen, Fackeln). Durch Konvektionsströme, welche die kälteren Teile zum Äquator und die wärmeren zu den Polen führen, kann das periodische Auftreten von Sonnenflecken auf die äquatoriale Zone beschränkt werden.

Die Kristallisation bei der Abkühlung einer chemisch nicht homogenen Kugel ist bedeutend verwickelter als die einer homogenen Kugel. Es können sich in jenem Falle konzentrische Schalen von Kristallisiertem, zwischen denen sich noch Schichten von Flüssigem befinden, bilden. Die Diskussion dieses Problems ist ohne vorhergehende Angabe der Stoffe, aus denen die Kugel besteht, nicht möglich.

Hat die Kristallisation der Kugel ihr Ende erreicht, so sind damit die Änderungen des Aggregatzustandes der Kugel noch nicht abgeschlossen, da viele Stoffe bei der Abkühlung noch weiteren Umwandlungen in polymorphe Kristallarten unterliegen. Wird bei der Abkühlung eine Umwandlungskurve überschritten, so können zwei Erscheinungen die Folge davon sein: Ist die Zahl der Kristallisationszentren der neuen Kristallart in der alten beim Überschreiten der Umwandlungskurve groß, so wird die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluß, vor sich gehen, und durch die Volumenänderungen bei der Umwandlung werden säkulare Änderungen des Erdniveaus bedingt; lösen sich die hierbei entstehenden Spannungen aus, so werden infolge hiervon Stöße auftreten. Treten dagegen bei der Überschreitung der Umwandlungskurve keine Kristallisationszentren auf, bevor ein größerer Grad der Unterkühlung erreicht ist, so wird die Folge ihres Auftretens eine schnell sich vollziehende Umwandlung sein, diese bedingt eine schnelle Druckänderung, welche als Erdbebenstoß verspürt wird.

Die Tiefe, aus der die Erdbebenstöße kommen, scheint 10 bis

40 km zu betragen, was einem Druck von 3000 bis 12000 kg pro 1 qcm und einer Temperatur von 300° bis 800° entspricht.

Die Spannungen der Massen, die den kristallisierten, sich umwandelnden Stoff umgeben, werden in der Nähe des Herdes der Umwandlung am größten sein, infolgedessen wird hier die Auslösung der Spannungen erfolgen. Es ist also für das Folgende gleichgültig, ob das Erdbeben durch Auslösung allmählich anwachsender Spannungen oder durch eine Druckschwankung im sich umwandelnden Stoff bedingt wird.

Wären die Zustandsdiagramme zahlreicher hochschmelzender Stoffe bekannt und wäre die Lage des Erdbebenzentrums, aus dem der Druck und die Temperatur der Umwandlung folgt, gegeben, so hätte man die Daten zur Bestimmung der Art des Stoffes, dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht.

Aus geologischen Begleiterscheinungen könnte vielleicht auch auf die Energie- und Volumenänderung bei der Umwandlung geschlossen und aus diesen könnten weitere Daten zur Kontrolle abgeleitet werden.

Eine partielle Analyse der nicht zugänglichen Erdschichten auf Grund umfassender seismischer Beobachtungen und Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen der in Betracht kommenden Stoffe ist eine Aufgabe, deren Lösung unüberwindliche Schwierigkeiten nicht entgegenzustehen scheinen.

Analysiert man nur mit genügender Sorgfalt die Signale, welche uns aus der Tiefe zukommen, so wird man auch zu begründeten Ansichten über die chemische Zusammensetzung der Erde bis zu Tiefen, aus denen noch Nachrichten zu uns gelangen, kommen.

Frühere Messungen über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt.

Da die Methoden und Resultate früherer Beobachter, wie R. Bunsen, W. Thomson, A. Batelli und anderer in den Lehrbüchern zu finden sind, so sollen hier nur die neueren Messungen erwähnt werden und von diesen hauptsächlich solche, die sich über größere Druckintervalle erstrecken. Außer diesen besitzen

wir noch sehr sorgfältige Messungen von Ferche[1]) und Visser[2]) über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Benzols und der Essigsäure, doch ist hier der Druck nur in sehr engen Grenzen variert worden. Die einzig sicheren Messungen über den Einfluß bedeutender Drucksteigerungen auf den Schmelzpunkt sind von Amagat[3]) und Barus[4]) ausgeführt worden. Amagat untersuchte den Tetrachlorkohlenstoff bis zu Drucken von 1160 Atm. und Barus das Naphtalin bis zum Drucke von 1435 Atm.

Amagat hatte an seinem Apparat ein Fensterchen angebracht, welches gestattete, direkt das Schmelzen und Kristallisieren des Tetrachlorkohlenstoffes mit dem Auge zu verfolgen. Seine Resultate findet man in folgender Tabelle.

t	p
– 24,7	1 Atm.
– 19,5	210
0,0	620
10,0	900
19,5	1160

Die von Amagat bestimmten Punkte können nicht durch eine Kurve verbunden werden. Er selbst weist auch darauf hin, daß bei verschiedenen Versuchen verschiedene polymorphe Formen des Tetrachlorkohlenstoffes sich bildeten. (Vgl. die Photogramme Amagats.) Demnach brauchen die von Amagat bestimmten Punkte nicht der Schmelzdruckkurve ein und derselben Modifikation anzugehören, sie können sich auf verschiedene Schmelzdruckkurven der verschiedenen Modifikationen beziehen. Doch ist auch zu berücksichtigen, daß das von Amagat untersuchte Präparat nicht chemisch homogen war, da sein Schmelzpunkt um 1,7° zu niedrig war. Infolgedessen mußten Schmelzdrucke erhalten werden, die von der Menge des Geschmolzenen abhängig sind. Die Bestimmungen von Amagat können also über die Form der Schmelzkurve keinen Aufschluß geben.

Carl Barus bestimmte für Naphtalin folgende Schmelzdrucke:

---

1) Ferche, Wied. Ann. **44**, S. 265, 1891.
2) Visser, Rec. Pays-Bas **12**, S. 101, 1893.
3) Amagat, Compt. rend. **105**, S. 165, 1887.
4) Barus, Bullet. Geolog. Survey Nr. 96, 1892.

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
79,2	1	
83,0	80	26,0
90,0	277	27,7
100,0	567	28,3
130,0	1435	28,7

Diese Punkte liegen auf einer Kurve, die sich ein wenig zur p-Achse hin krümmt. Die Bestimmungen von Barus sind die ersten zuverlässigen der Koordinaten einer Schmelzkurve.

Außer den Messungen von Amagat und Barus, die sich dadurch auszeichnen, daß sie bei bedeutenden Drucken ausgeführt wurden, sind hier noch die Messungen Damiens[1]) und schließlich die Demerliacs[2]) zu berücksichtigen.

Damien trug den zu untersuchenden Stoff in dünner Schicht auf die vergoldete Fläche einer Metallbüchse, geteilt in zwei Abteilungen für zwei verschieden temperierte Wasserströme. Ist der Stoff auf der Fläche über der Abteilung mit kälterem Wasser kristallisiert und auf der mit wärmerem flüssig, so liegt der Schmelzpunkt zwischen den Temperaturen des Wassers beider Abteilungen. Da die Zustandsänderung des Stoffes auf der vergoldeten Fläche gut sichtbar wird und jenes Temperaturintervall sehr klein genommen werden kann, so kann der Schmelzpunkt des Stoffes mit großer Sicherheit bestimmt werden. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck wurde die vergoldete Fläche mittels einer fensterartigen Vorrichtung geschlossen. Durch Einpumpen von Luft in die so gebildete Kammer wurde der Druck auf den zu untersuchenden Stoff erhöht. Seine Resultate gab Damien in Form folgender Gleichungen:

Paraffin	$t = t_{p=1} + 0{,}0298\ (p-1) - 0{,}0000523\ (p-1)^2$
Mononitronaphtalin	$t = t_{p=1} + 0{,}0210\ (p-1) - 0{,}0000610\ (p-1)^2$
Diphenylamin	$t = t_{p=1} + 0{,}0241\ (p-1) - 0{,}0000850\ (p-1)^2$
Naphtylamin	$t = t_{p=1} + 0{,}0170\ (p-1) - 0{,}0001030\ (p-1)^2$

Danach müßte beim Paraffin unter dem Drucke von 285 Atm., beim Mononitronaphtalin bei 173, beim Diphenylamin

[1]) Damien, Compt. rend. **108**, S. 1160, 1889.
[2]) Demerliac, Compt. rend. **124**, S. 75, 1897.

bei 143 und beim Naphtylamin bei 83 Atm. ein Maximum des Schmelzpunktes liegen. Ein solches kann aber nur dann auftreten, wenn die Volumina des Flüssigen und Kristallisierten gleich werden. Diese Gleichheit kann aber nur bei sehr viel höheren Drucken eintreten. Nach allen bisherigen Erfahrungen über die Lage der Volumenflächen des Flüssigen und Kristallisierten kann bei jenen niedrigen Drucken von einer Gleichheit der Volumina nicht die Rede sein. Außerdem ergaben direkte Messungen von Barus über die Volumendifferenz zwischen flüssigem und festem Naphtalin, daß die bei 83° und 80 Atm. Druck 23 Proz. betragende Volumenänderung beim Zustandswechsel, bezogen auf das Volumen des Kristallisierten unter den genannten Bedingungen, sich bei 100° und 567 Atm. auf nur 19,8 Proz. verringert. Bei noch höheren Drucken und Schmelztemperaturen wird für denselben Druckzuwachs die Verkleinerung der Volumenänderung noch geringer. Da nun die von Damien untersuchten Stoffe sowohl betreffs ihrer Schmelzpunktsänderung durch Druck, als auch ihrer Kompressibilität nach sich sehr ähnlich verhalten, so können die bei niedrigen Drucken von Damien gefundenen Maxima der Schmelzdruckkurven diesen nicht eigentümlich sein, sondern ihr Auftreten muß durch Verhältnisse bedingt sein, die durch seine Versuchsanordnung geschaffen worden sind. Damien steigerte den Druck durch Lufteinfuhr in den Hohlraum über dem zu untersuchenden Stoff. Hierdurch bildeten sich Lösungen von Luft, deren Konzentration mit steigendem Drucke wächst. Durch die Auflösung von Luft sinkt die Temperatur des Schmelzpunktes. Infolgedessen beziehen sich die Bestimmungen Damiens nicht auf einen Stoff konstanter Zusammensetzung. Beim Naphtylamin, dessen Schmelzpunkte über den maximalen Schmelzpunkt bei 83 Atm. hinaus verfolgt wurden, wird offenbar die Schmelzpunktserniedrigung durch die gelöste Luft bald größer als die Schmelzpunktserhöhung, hervorgerufen durch die Drucksteigerung, infolgedessen trat ein Maximum des Schmelzpunktes schon bei 83 Atm. auf.

Die Koeffizienten des quadratischen Gliedes der Formeln Damiens sind um 50 bis 100 mal zu groß ausgefallen, was einen enormen Einfluß auf die Koordinaten der Schmelzkurven bedingt.

Demerliac hat einige Messungen über die Abhängigkeit

des Schmelzpunktes des p-Toluidins vom Druck mitgeteilt. Zwischen 160 und 180 Atm. beträgt die Änderung des Schmelzpunktes pro 1 Atm. dieses Stoffes nach Demerliac nur 0,002^0, während dieselbe zwischen 0 und 10 Atm. 0,187^0 beträgt. Eine solche Abnahme ist unmöglich. Durch welche Fehlerquellen die merkwürdigen Resultate Demerliacs bedingt sind, läßt sich aus der unvollständigen Beschreibung seines Verfahrens nicht entnehmen.

Während der Untersuchungen des Verfassers erschien schließlich noch eine Arbeit von E. Mack (Compt. rend. **127**, S. 361, 1898), welche die Koordinaten der Schmelzkurve des Naphtalins bis 2100 kg gibt; wie S. 204 gezeigt werden wird, stimmt diese Kurve mit der des Verfassers und der von Barus bestimmten gut überein.

Die Methoden der Koordinatenbestimmung der Schmelz- und Umwandlungskurven.

Die Bestimmung der Koordinaten p und T beruht auf der Feststellung des Diskontinuitätssprunges einer beliebigen Eigenschaft des Stoffes bei konstant erhaltenem Werte einer der beiden Koordinaten, wobei der Wert der anderen Koordinate, bei welcher der Diskontinuitätssprung eintritt, ermittelt wird. Wählt man als zu untersuchende Eigenschaften den Energieinhalt oder das Volumen des Stoffes, so braucht man sich nur auf Messung der Temperatur oder des Druckes in Abhängigkeit von der Zeit zu beschränken, um bei Konstanterhaltung eines der Parameter (p oder T) aus der Unveränderlichkeit des anderen Parameters in einem gewissen Zeitintervall auf den Eintritt einer diskontinuierlichen Änderung des Volumens oder der Energie zu schließen. Bei der Wahl einer beliebigen anderen Eigenschaft muß sowohl diese als auch der nicht konstant erhaltene Parameter (p bezw. T) verfolgt werden, in diesem Falle ist es natürlich nicht notwendig, die Eigenschaft und den betreffenden Parameter als Funktionen der Zeit darzustellen, sondern es genügt, die Eigenschaft als Funktion eines der Parameter darzustellen, um den Wert des Parameters, bei dem die diskontinuierliche Änderung der Eigenschaft vor sich geht, festzustellen. Alle Methoden zur Auffindung von Grenzkurven der Existenzgebiete verschiedener Phasen gründen sich auf die Auffindung diskontinuier-

licher Änderung von Eigenschaften oder Feststellung ihrer Folgen. Im speziellen Falle ist entsprechend der Größe der den Phasenwechsel begleitenden Volumen- bezw. Energieänderung das Verfahren zu wählen und der Apparat zu konstruieren.

1 a) *Bestimmung der Temperatur des Gleichgewichtes aus der Abkühlungsgeschwindigkeit mittels temperaturmessender Apparate, die sich in dem zu untersuchenden Stoff befinden.* Das Verfahren versagt in Punkten der Gleichgewichtskurve, in welchen die Energiedifferenzen Null sind, und in den diesen Punkten benachbarten, auf denen diese Differenzen kleiner sind, als eine bestimmte durch die Empfindlichkeit des Verfahrens gegebene Größe. Das Verfahren ist bisher nur beim Druck $p = 1$ kg angewandt worden, doch wird es bei der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme eine wichtige Rolle spielen. Seiner Anwendung bei höheren Drucken steht bei Benutzung von Thermoelementen oder bolometrischen Vorrichtungen, die durch die Stahlwände der Gefäße, in denen sich der zu untersuchende Stoff befindet, isoliert hindurch geführt werden können, nichts im Wege. Um dieses Verfahren bequem zu machen, müßte für Selbstregistrierung der Temperatur nach dem Vorgange von H. Le Chatelier und Roberts Austen Sorge getragen werden.

1 b) *Bestimmung der Temperatur des Gleichgewichtes aus der Volumenänderung des Stoffes bei Erwärmung oder Abkühlung im Dilatometer.* Zu diesem Zweck wird der Stoff in ein Dilatometer mit einer Hilfsflüssigkeit, die auf den Stoff nicht einwirken darf, gebracht, und die Dilatometerstände bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Die Temperatur der diskontinuierlichen Änderung des Volumens ist die Gleichgewichtstemperatur, zur Feststellung derselben sind absolute Bestimmungen des Volumens nicht erforderlich, es genügt die Feststellung von Volumenänderungen, und da es nur auf das scharfe Hervortreten der Diskontinuität ankommt, so ist die Wärmeausdehnung der Hilfsflüssigkeit nicht von Belang. Nach diesem Verfahren wurden gewöhnlich die neu gegebenen Umwandlungstemperaturen, z. B. beim Orthokreosol, Jodmethylen, bei der Essigsäure und beim oxalsauren Methyl bestimmt. Auch die Temperaturänderung anderer Eigenschaften, wie der inneren Reibung, des elektrischen Leitvermögens, des Magnetismus und der optischen Eigenschaften können zu diesem Zweck herangezogen.

werden. Die gewöhnlichen Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes beim Druck $p = 1$ kg gründen sich entweder auf den großen Diskontinuitätssprung der inneren Reibung oder auf das Verschwinden eines eigentümlichen Aussehens des Kristallisierten, welches hauptsächlich bedingt wird durch die regellose Aneinanderlagerung einzelner Kristalle.

2. Die Methode bei konstantem Volumen.

Diese Methode wird gewöhnlich zur Bestimmung der Koordinaten der Dampfspannungskurven angewandt. Man braucht nur in einem Gefäß, das mit einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe gefüllt ist, die Temperatur zu ändern, um den zur herrschenden Temperatur gehörigen Druck direkt abzulesen. Der Druck des Gleichgewichtes stellt sich von selbst her, weil hier die Volumenänderung bei der Verdampfung sehr groß ist und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei kleinen Dampfspannungen wegen der geringen Wärmemengen, die zur Erzielung einer erheblichen Volumenänderung zu- oder abzuführen sind, eine große ist. Je kleiner die Volumenänderung bei einer Änderung des Aggregatzustandes ist, um so weniger ist dieses Verfahren anwendbar. Bei der Temperatursteigerung verschwindet bald die dichtere Phase, weil für den erreichten höheren Druck das Volumen für die Existenz der dichteren Phase zu groß wird. Außerdem ist dieses Verfahren zur Koordinatenbestimmung der Schmelz- und Umwandlungskurven viel zeitraubender als bei den Dampfspannungskurven. Eine beispielsweise Anwendung des Verfahrens findet man bei der Koordinatenbestimmung der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises.

3. Die Methoden bei konstanter Temperatur.

a) Man könnte analog wie bei der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit S. 189 verfahren und bei konstanter Temperatur den Druck langsam fallen oder steigen lassen; durchschneidet man hierbei eine Gleichgewichtskurve, so wird wegen der Volumenänderung beim Phasenwechsel in diesem Punkt der Druck sich nicht ändern, so wie die Temperatur wegen Energieauf- oder -abnahme sich nicht ändert, wenn sie während ihrer Änderung eine Gleichgewichtskurve durchschneidet. In praxi ist es aber schwierig, die Änderung des Druckes so zu regulieren,

daß derselbe mit der Zeit gleichförmig sinkt, infolgedessen läßt man den Druck sich besser um gleiche Beträge ziemlich schnell ändern und beobachtet während 10—15 Minuten die nach der willkürlichen Druckänderung dieser entgegengesetzt erfolgende Druckreaktion; ist dieselbe nicht größer als 5 bis 10 Proz., so ist in dem späterhin beschriebenen Apparate bei gewöhnlicher Füllung desselben keine Umwandlung, deren Volumenänderung größer ist als 0,002 Proz. des Gesamtvolumens des Stoffes, eingetreten. Dieses Verfahren wird als Absuchung des Zustandsfeldes nach Umwandlungen bei konstanter Temperatur bezeichnet werden. Das diesem analoge Verfahren, bei welchem die Beobachtung der Druckänderungen mit Selbstregistrierung der Temperaturänderungen verbunden wird, ergänzt jenes. Nur die Absuchung des Zustandsfeldes nach Umwandlungen mit Hilfe von mindestens zwei Methoden, von denen eine sich auf die Diskontinuität der Volumenänderungen, die andere auf die Diskontinuität der Energie stützt, kann in allen Fällen vor dem Übersehen einer Umwandlung, wenn man zufällig die Gleichgewichtskurve in der Nähe eines neutralen Punktes schneidet, schützen. In praxi wird allerdings in der Mehrzahl der Fälle die doppelte Absuchung des Zustandsfeldes nicht notwendig sein, sondern das Absuchen nach einer Methode genügen, weil sich eine eventuell übersehene Umwandlungskurve durch gewisse Eigentümlichkeiten in den Punkten, in welchen sie die Schmelzkurve oder andere Umwandlungskurven schneidet, geltend machen würde, wodurch die Aufmerksamkeit auf ihre Existenz gelenkt wäre.



Fig. 62.

b) **Carl Barus** hat in der geschicktesten Weise ein schönes Verfahren zur Bestimmung der Volumenänderung auf Gleichgewichtskurven, verbunden mit der Koordinatenbestimmung, welches auch bei hohen Drucken anwendbar ist, ausgearbeitet. Die Form des Dilatometers von Carl Barus gibt Fig. 62. Der Stoff wird in den ringförmigen Raum zwischen der Gefäßwand und dem eingeschmolzenen Rohr *a* unter Quecksilberabschluß gebracht. Aus dem Quecksilber führt der Draht *b*, von der Zinkplatte *c* der Draht *d* isoliert durch die Wand des Stahlgefäßes, in dem sich das Dilatometer befindet. Das Zinkstück *c* taucht in eine Zinksulfatlösung, welche auch das eingeschmolzene Rohr *a* zum Teil erfüllt. Die Lage der Grenze zwischen der Lösung und dem Queck-

silber im Rohre *a* kann aus dem zu messenden elektrischen Widerstande abgeleitet, und hieraus das Volumen des Stoffes berechnet werden. Diese Methode kann zur Erforschung der Volumenflächen der Stoffe sehr nützlich werden. Carl Barus hat sie zur Koordinatenbestimmung der Schmelzkurve des Naphtalins bei konstanter Temperatur und veränderlichem Druck verwandt. Sinkt der Druck auf dem kristallisierten Naphtalin, so wird, wenn er unter die Schmelzkurve sinkt, eine diskontinuierliche Änderung des elektrischen Widerstandes eintreten.

Das gewöhnlich angewandte Verfahren der Koordinatenbestimmung.

Dieses Verfahren gehört zur Methodengruppe 3 a. Dasselbe beruht auf Druckbestimmungen bei konstanter Badtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Nach einer Druckänderung, welche nicht bis zu einer Gleichgewichtskurve heranreicht, erfolgt durch Abgabe oder Aufnahme der Kompressions- oder Dilatationswärme eine der ursprünglichen Druckänderung entgegengesetzte Änderung des Druckes, die bei dem Apparate, mit dem gewöhnlich gearbeitet wurde, 5 bis 15 Proz. der anfänglichen, willkürlichen Druckänderung beträgt und im Laufe von 10 bis 20 Minuten zu einem konstanten Druck führt. Geht dagegen eine Änderung des Aggregatzustandes vor sich, so ist die der willkürlichen Druckänderung folgende Änderung des Druckes im Vergleich zu jener viel bedeutender.

Beistehendes Diagramm (Fig. 63) gibt für Kohlensäure bei 0,31° und für Naphtalin bei 170° je eine vollständige Einstellung der Schmelzdrucke. Im Falle der Kohlensäure herrschte, als zu der Messung geschritten wurde, ein Druck von etwa 3800. Wie man im Druck-Zeit-Diagramm ersieht, wurde anfangs der Druck auf 4400 gesteigert, darauf fiel der Druck auf der Kurve 1 bis 3825, hierauf wurde der Druck auf 3550 erniedrigt, worauf ein Ansteigen auf der Kurve 2 bis zum Wert 3792 erfolgte. Demnach muß der Gleichgewichtsdruck zwischen 3825 und 3792 liegen. Wiederholt man nochmals, am besten zwischen den restierenden

Druckgrenzen die Druckänderungen, so erhält man viel engere Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck liegen muß. Bei der Kohlensäure erhält man die Grenzen 3808 und 3797. Diese Einstellung ist eine der schlechtesten bei der Kohlensäure, da noch eine Differenz von 11 kg verbleibt, die bei längerem Abwarten zum größten Teil verschwunden wäre. Jedenfalls ersieht man, daß die Kurven 1, 2, 3 und 4 dem Gleichgewichtsdruck 3802, der im Diagramm durch eine Horizontale repräsentiert wird, zustreben. Würde man lange genug warten, so würden die vier Kurven in dieser Horizontalen zusammenfließen.

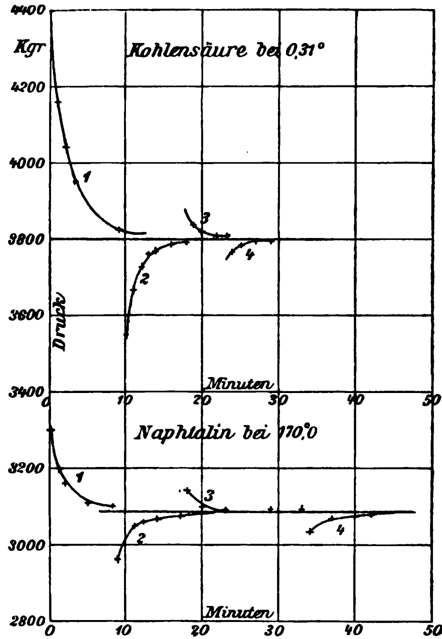


Fig. 63.

Typischer für den größten Teil der folgenden Messungen ist der Fall Naphtalin, hier sind die Druck-Zeit-Kurven etwas flacher, die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes ist also kleiner. Die Kurve 3 fällt bis 3090, die Kurve 4 steigt bis 3080, es verbleibt also nur eine Differenz von 10 kg, woraus folgt, daß die Temperaturen des kristallisierenden von der des schmelzenden Systems sich 10—15 Minuten nach der dritten und vierten Druckänderung um nicht mehr als 0,2° unterscheiden, und daß dieselben von der meßbaren Badtemperatur um 0,1° differieren. In der Weise, wie hier beschrieben, wurde fast ausnahmslos verfahren. Neben jedem Gleichgewichtsdruck sind im folgenden die Differenzen der Enddrucke in Klammern aufgeführt. Dieselben geben die Möglichkeit, bei jeder einzelnen Bestimmung ihren möglichen Fehler zu beurteilen. Derselbe wird aller Wahrscheinlichkeit nach kleiner sein als die halbe Differenz der Enddrucke. Durch längeres Warten nach den beiden letzten Druck-

änderungen hätte man die Grenzen der Einstellungen noch etwas verkleinern können, doch hätte man zur Herabdrückung der Grenze auf ihren halben Wert wohl mehr als die doppelte Zeit gebraucht und schließlich das Messungsresultat kaum beeinflußt. Die hier erreichte Genauigkeit der Einstellung des Schmelzdruckes scheint fürs erste genügend, eine größere nicht einmal erwünscht, da der Unterschied in den nach Tausenden von Atmosphären zählenden Drucken, gemessen an zwei verschiedenen Taitmanometern, wohl mindestens 5 kg betragen dürfte. Amagat[1]) fand beim Vergleich eines Taitmanometers mit einem Stickstoffmanometer, das mittels eines offenen Quecksilbermanometers geaicht war, etwas größere Differenzen bei Hunderten von Atmosphären.

Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß der Gleichgewichtsdruck von zwei verschiedenen Seiten her erreicht wird, daß also über die Lage des Gleichgewichtspunktes kein Zweifel bleibt. Hierzu kommt noch, daß, wenn man systematisch, wie beschrieben, verfährt, die Differenz der Temperatur in der Badflüssigkeit und in dem zu untersuchenden Stoff bis auf die Schwankungen der Badtemperatur verkleinert werden kann. Die Temperatur des großen Wasser- oder Ölbades konnte während einiger Stunden leicht mit Schwankungen von höchstens $\pm 0{,}03^0$ konstant erhalten werden.

Eine wesentliche Vorbedingung des Verfahrens ist der vollkommen dichte Schluß des Apparates, derselbe wird, wenn die Verschraubungen des in Rücksicht hierauf konstruierten Apparates mit genügender Kraft angezogen werden, unfehlbar erreicht, wie zahllose Prüfungen lehrten. Es schließt der Apparat eben entweder vollkommen, oder so ungenügend, daß ein Filtrationsverlust sofort bemerkt wird.

Der Druckapparat.

Die Hauptteile des Druckapparates, mit dem die Koordinaten der Schmelzkurven bestimmt wurden, übersieht man auf Fig. 64, die einen Horizontalschnitt durch den Apparat, in $^1/_{20}$ der natürlichen Größe gibt. Im Stahlblock führt der Kanal *A* durch ein Stahlrohr zu einem starken Stahlzylinder von 100 ccm innerem Volumen.

---

[1]) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) **29**, S. 75, 1893.

Vertikalschnitt durch diesen Zylinder gibt Fig. 82. *F* ist
Federmanometer und *G* ein Hahn, durch den der
al *A B E* von einer Hilfspumpe, die zum anfänglichen Füllen
Apparates mit Rizinusöl dient, getrennt werden kann. Die
spumpe hat zwei Kolben verschiedenen Durchmessers, der

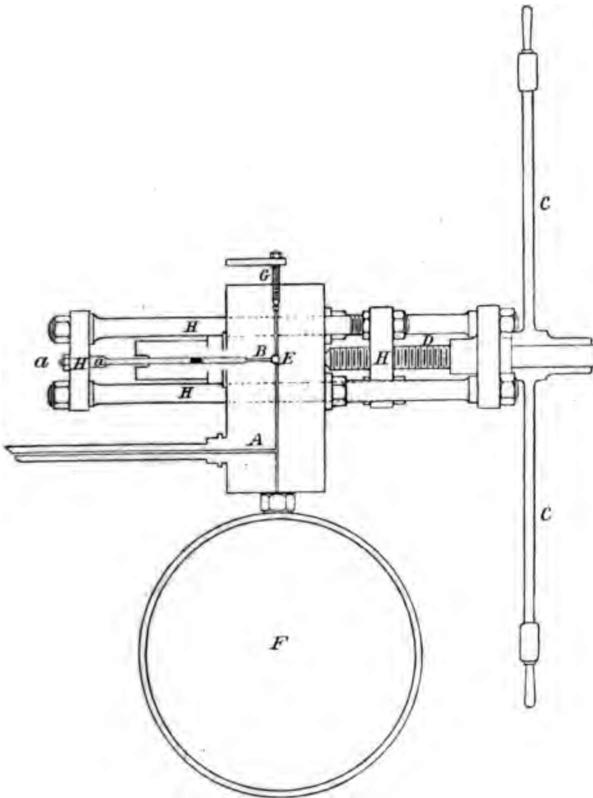


Fig. 64.

:ere transportiert größere Ölmengen, doch kann durch ihn der
.ck nur bis 50 kg pro 1 qcm gehoben werden, während der
nere Kolben den Druck beim Niederdrücken seines Hebels
der Hand bis auf 500 kg zu heben gestattet. Nach Her-
lung dieses Druckes wird der Hahn *G* geschlossen und durch
hen des Rades *C C* der Rahmen *H H H H* mittels der Schraube *D*
Bewegung gesetzt, so daß der Kolben *a a*, der an seinem Ende

einen Ebonitzylinder trägt, in den Zylinder gepreßt wird. Der Ebonitzylinder, der in der Figur als schwarzes Rechteck angedeutet ist, wird durch eine Schraube an das Ende des Kolbens *a a* gepreßt. Beim Einsetzen des Kolbens *a a* mit dem Ebonitende in den Zylinder müssen beide auf der Drehbank eingespannt und die Einführung des Kolbens durch langsame Bewegung in den Zylinder vorgenommen werden. Die Verschiebungen des Kolbens *a a* können auf einer am Zylinder angebrachten Skala genau gemessen werden, was für die Bestimmung der Volumenänderungen beim Schmelzen wichtig ist.

In der vertikalen Bohrung *E* über der Ebene des Horizontalschnittes der Figur bewegt sich die Spindel eines Hahnes, dessen unterer Konus die Druckpumpe, welche der Kolben *a a* mit seinem Zylinder bilden, vom Manometer *F* und dem Stahlzylinder, zu dem das Rohr *A* führt, zu trennen gestattet. Ist der Hahn *E* geschlossen, so sind Filtrationsverluste ausgeschlossen und der Druck hält sich bei konstanter Temperatur auch bei 3000 kg wochenlang konstant. Der Kolben *a a* kann um 8—9 cm verschoben werden, wodurch der Druck um gegen 1000 kg pro 1 qcm geändert wird. Zur Drucksteigerung auf 3000 kg muß also der Kolben *a a* dreimal herausgezogen, der Hahn *G* geöffnet und neues Öl in die Kanäle des Stahlblockes gepreßt werden.

Der zu untersuchende Stoff wurde in Glasgefäßen von der Form Fig. 65 in den Stahlzylinder von 100 ccm innerem Volumen gebracht. Der Stoff befand sich im Gefäße *a* unter Quecksilberabschluß, wozu das Näpfchen *b*, welches mit Fäden an den Kautschukringen *d* und *c* befestigt wurde, diente. Diese Ringe schützen beim Zuschrauben des Stahlzylinders das Glasgefäß vor dem Zerbrechen. Das Glasgefäß mit dem zu untersuchenden Stoff ist im Stahlzylinder von Quecksilber umgeben und bedeckt, um den Wärmefluß bei der Umwandlung des Stoffes zu beschleunigen.

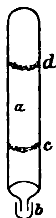


Fig. 65.

Alle Verbindungen am Apparat sind, um Filtrationsverluste zu vermeiden, in folgender Weise konstruiert. Eine starke Druckschraube preßt das Verschlußstück *a* bei *b b* an die zu verschließende Öffnung, wie in Fig. 66, einem Schnitt durch den Verschluß, angedeutet ist. Um die notwendige Pressung auf das Verschlußstück *a* auszuüben, genügt das Anziehen der Schraube

mit dem Schraubenschlüssel durch die Hand nicht, es müssen auf den Schraubenschlüssel mit einer Holzkeule einige kräftige Schläge geführt werden. Mit dem Querschnitt der zu schließenden Öffnung muß die Kraft dieser Schläge wachsen, wodurch bei großen Öffnungen das Verschlußstück *a* bei *b b* in den Stahl mit der Zeit tief eindringt; um diesen Teil nicht zu sehr zu deformieren, wurden bei größeren Öffnungen Ringe aus Nickel zwischen das Verschlußstück *a* und den beanspruchten Ring *b b* gebracht.

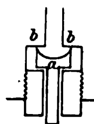


Fig. 66.

Die Bestimmung der Schmelzkurve des Benzols mit zwei verschiedenen Manometern.

Die direkt mit dem Manometer I bestimmten Koordinaten des Benzols sind früher (Wied. Ann. **66**, S. 486, 1898) publiziert worden, bringt man an ihnen die Korrektionen des Manometers I, die damals noch nicht bestimmt worden waren, an, so erhält man die folgenden interpolierten Schmelztemperaturen unter t Man. I, neben denen man die nach der Formel

$$t = 5{,}43 + 0{,}0283\,p - 0{,}000\,001\,98\,p^2$$

berechneten Schmelzpunkte $t_{\text{ber.}}$ und die aus den Bestimmungen an einem anderen Präparat mit dem Manometer II bestimmten Werte: t Man. II, findet.

p	t Manometer I	$t_{\text{ber.}}$	Δ	t Manometer II	Δ
0	5,3	5,4	−0,1	5,4	0,0
500	19,4	19,1	+0,3	19,3	+0,2
1000	31,6	31,7	−0,1	31,3	−0,4
1500	43,2	43,3	−0,1	43,1	−0,2
2000	54,0	54,0	0,0	54,0	0,0
2500	63,4	63,6	−0,2	63,6	0,0
3000	72,7	72,3	+0,4	72,7	+0,4
3500	80,7	79,9	+0,8	—	—

Die mit den beiden verschiedenen Manometern zu sehr verschiedenen Zeiten bestimmten Schmelztemperaturen des Benzols differieren um nicht mehr als 0,3° oder 10 kg. Diese Übereinstimmung läßt also nichts zu wünschen übrig.

Die direkt mit dem Manometer II bestimmten Koordinaten gibt die folgende Tabelle. Diese Koordinaten werden durch die Formeln

$$t = 5{,}43 + 0{,}0283\,p - 0{,}000\,001\,98\,p^2$$

und

$$p = 43{,}4\,(t - 5{,}43) + 0{,}150\,(t - 5{,}43)^2$$

mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0{,}2^0$ bez. 9 kg wiedergegeben.

$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5,43	1	
		34,1
10,12	161 (2) [1]	
		37,9
20,13	533 (2)	
		41,8
30,05	948 (5)	
		42,3
40,06	1371 (6)	
		43,6
50,03	1805 (8)	
		50,1
60,00	2306 (8)	
		54,0
69,99	2846 (9)	

Die Verifikation der Manometer.

Die beiden Arbeitsmanometer lieferte nebst allen zu diesen Untersuchungen benutzten Apparaten die Firma Schäffer & Budenberg, Magdeburg-Buckau.

Mit dem Manometer I wurden die Schmelzkurven des Benzols, Naphtalins, Dimethyläthylkarbinols, der Kohlensäure, Blausäure, des $CaCl_2$ 6 aq, Schwefels, Phosphors und die Umwandlungskurven des Hexachlorkohlenstoffs, Ammoniumnitrats und Jodsilbers bestimmt. Das Manometer II wurde bei der Untersuchung aller übrigen Stoffe benutzt.

Der Vergleich der beiden zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Koordinatenbestimmungen der Schmelzkurve des Benzols (siehe Benzol) zeigt, daß die Schmelztemperaturen der beiden Bestimmungsreihen mit verschiedenen Manometern um nicht mehr als $0{,}3^0$ oder 10 kg voneinander differieren. Diese Differenz gibt die maximalen Fehler der Druckmessung.

Die Art, in welcher das Manometer I korrigiert wurde, wird weiter unten beschrieben werden. Da dieselbe ziemlich zeitraubend ist und in der Aichkammer der Firma Schäffer & Budenberg dafür gesorgt wird, daß die Teilstriche der Mano-

---

[1]) Die eingeklammerten Zahlen geben die Differenzen der Enddrucke, deren Mittel vor diesen Differenzen verzeichnet sind.

meterteilung die indizierten Drucke angeben, (diese werden mit einem Manometer, das nach den Prinzipien des Taitmanometers konstruiert ist, gemessen), so schien es nicht notwendig, die Korrektionsbestimmung des Manometers II wie beim Manometer I vorzunehmen, um so mehr als der Vergleich der beiden Manometer durch Bestimmung der Schmelzkurve des Benzols die Übereinstimmung in den Angaben beider beweist.

Um eventuelle Änderungen in den Angaben des Manometers II zu bemerken, wurde dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem Normalmanometer von Schäffer & Budenberg, das bis 2000 kg genau nach den Angaben der Manometerwage bei Schäffer & Budenberg geteilt war, verglichen. Die Differenzen zwischen den Angaben des Arbeitsmanometers II und des Normalmanometers findet man zu zwei verschiedenen Zeiten, zwischen denen eine Arbeitszeit von 3 Jahren liegt, in folgender Tabelle:

Druckdifferenzen
des Arbeitsmanometers II und des Normalmanometers.

Zwischen	1899	1902
100— 500 kg	28 kg	29 kg
500—1000 „	20 „	20 „
1000—1500 „	20 „	22 „
1500—2000 „	25 „	25 „

Diese Differenzen wurden bei vielfachen Vergleichen zu verschiedenen Zeiten wiedergefunden. Vergleicht man die beiden Manometer bei steigendem und fallendem Druck, so findet man, daß das Arbeitsmanometer (Manometer II) bei steigendem Druck um 5—10 kg höhere Drucke zeigt, als bei fallendem Druck.

Die Feder des Manometers II erfüllte also die Forderung vollständiger Reversibilität ihrer Dehnungen mit einer kleinen Differenz von höchstens $\pm$ 5 kg im Druckintervall von 1—3000 kg. Die Feder des Manometers I zeigte bedeutend größere Abweichungen von der Reversibilität. Mit der Zeit stieg der Nullpunkt des Manometers I, während er beim Manometer II in 3 Jahren konstant blieb. Bei steigendem und fallendem Druck zeigte das Manometer I Drucke, die zwischen 2000 und 3000 kg bis zu 80 kg differierten, je nachdem der Druck steigend oder fallend erreicht wurde. Hierdurch wurden bei der Koordinatenbestimmung der Schmelzkurve des Benzols bei steigender und

fallender Temperatur (Wied. Ann. **66**, Tafel u. S. 486) zwei auseinanderfallende Kurven erhalten, deren Koordinaten von der mittleren, von der elastischen Nachwirkung des Manometers befreiten, sich um 0,5° bezw. 25 kg unterscheiden.

Aus dem Studium der beiden Arbeitsmanometer folgt, daß die mit ihnen gemessenen Drucke von den wahren Drucken sich um nicht mehr unterscheiden können, als die Angaben zweier gut funktionierender Taitmanometer, nämlich um höchstens 10 bis 20 kg pro 1 qcm. Diese Folgerung wird auch durch den Vergleich der Messungen von drei verschiedenen Beobachtern, die mit ganz verschiedenen Manometern und nach verschiedenen Versuchsverfahren arbeiteten, an der Schmelzkurve des Naphtalins bestätigt.

Das Manometer I.

Zur Korrektionsbestimmung des Manometers I von 1—600 kg kam in Anwendung ein Taitmanometer der Konstruktion, die P. G. Tait[1]) und E. H. Amagat[2]) zu ihren Arbeiten benutzten. Der kleine bewegliche Stahlstempel des Taitmanometers hatte einen Durchmesser von 7,627 mm, der Bronzekolben einen Durchmesser von 123,625 mm, demnach ist die Höhe der Quecksilbersäule dieses Taitmanometers, gemessen in cm, mit 3,45688 zu multiplizieren, um den Druck in Atmosphären zu erhalten. Nach Verbindung des Taitmanometers mit dem Hydraulicmanometer wurde der Vergleich derselben je zweimal bei steigendem und fallendem Druck von 40 zu 40 kg pro 1 qcm am Manometer I bis 600 kg durchgeführt. Das Mittel aus den vier Vergleichungen wich von den einzelnen Ablesungen um höchstens 0,4 cm, also 1,5 Atm. ab. Nach Berücksichtigung aller Korrektionen erhält man für das Manometer I folgende Korrektionen, die zu den Angaben desselben hinzuzuzählen sind.

Von	1—100 kg	1,1 kg
„	100—200 „	3,6 „
„	200—300 „	11,0 „
„	300—400 „	13,7 „
„	400—500 „	13,7 „
„	500—600 „	14,8 „

[1]) P. G. Tait, The Physics and Chemistry of the Voyage of K. Challenger. Part 4, 1888.

[2]) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) **29**, S. 544, 1893.

Da das zur Verfügung stehende Taitmanometer höhere Drucke als 600 kg nicht aushielt, so wurde das spezifische Volumen des Wassers, das von Amagat so eingehend untersucht ist, der weiteren Verifikation des Manometers zu Grunde gelegt. Es handelt sich darum, das Volumen des Wassers bei bestimmten, durch das Manometer I angezeigten Drucken zu bestimmen und dann für die gefundenen spezifischen Volumina des Wassers die entsprechenden Drucke in den Tabellen von Amagat aufzusuchen.

Zu diesem Zwecke diente ein Gefäß der Form Fig. 67 mit drei kugelförmigen Erweiterungen, *A*, *B* und *C*, in deren Verbindungsröhren von 1,5 mm innerem Durchmesser drei dünne Platindrähte, *a*, *b* und *c*, eingeschmolzen waren. Der Draht *a* war mit einem größeren, der Draht *b* mit einem kleineren Widerstande verbunden, alle drei waren zusammen mit einem dickeren Drahte verlötet, der aus dem Eisenblock durch ein Ebonitstück, wie in Fig. 82 angedeutet, geführt und mit einem Element verbunden war. Verbindet man andererseits den Eisenblock mit Galvanometer und Element, so ist anfangs, solange die Quecksilberkuppe sich unterhalb des Drahtes *a* befindet, kein Strom bemerkbar. Tritt aber die Berührung der Quecksilberkuppe mit dem Draht *a* ein, so erfolgt ein Ausschlag am Galvanometer, der bei kurzem Stromschluß konstant bleibt, bis die Quecksilberkuppe durch Drucksteigerung bis *b* gestiegen ist, dann nimmt der Ausschlag zu. Eine nochmalige Zunahme des Ausschlages wird bei Berührung der Quecksilberkuppe mit *c* bemerkt. Diese von Tait[1]) angegebene Methode, die auch Amagat benutzt hat, gibt sichere Resultate. Die Drucke, bei denen die Berührung der Quecksilberkuppe mit einem der Platindrähte erfolgt, und die, bei denen diese Berührung aufhört, unterscheiden sich bei den hier gewählten Dimensionen des Gefäßes um weniger als 1 Atm. voneinander. Das Gefäß faßte bei 0° bis zur Marke *α* 21,9090 g Wasser. Bei 17° faßte die Kugel *A* von *α* bis *a* 10,6682 g, *B* von *a* bis *b* 8,5850 g und *C* von *b* bis *c* 6,7452 g Queck-

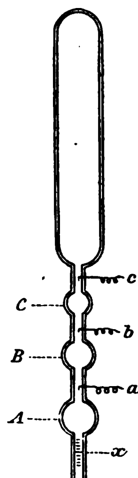


Fig. 67.

[1]) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 13, S. 2, 1884/85; Beibl. 10, S. 149, 1886.

silber. Der Druck des Manometers I, bei dem die Berührung der Quecksilberkuppe mit *a* bei 12,91° eintrat, betrug 929 kg, der Berührungsdruck mit *b* bei 16,68° 1964 kg und derselbe mit *C* bei 12,91° 2934 kg. Diesen Drucken entsprechen die spezifischen Volumina des Wassers, bezogen auf Wasser von 0°, 0,96255, 0,93315 und 0,90724 [1]), oder nach Amagat die Drucke

	938	1922	2888 kg
am Manometer I	929	1964	2934 „
	+ 9	— 42	— 46

Daraus folgt, daß bei 940 kg den Angaben des Manometers I 9 kg zuzuzählen sind, bei 1964 und 2934 kg aber 42 bez. 46 kg von den Angaben desselben abzuziehen sind.

Die schließlich an den Angaben des Manometers I anzubringenden Korrektionen sind folgende, außer der Nullpunktskorrektion: von 600—1000 kg Korrektion + 0,016 $(p-600)$, von 1000—2000 kg Korrektion + 6,4 — 0,05 $(p-100)$ und von 2000—3000 kg Korrektion — 42 — 0,004 $(p-2800)$. Über 3000 kg wurde die Korrektion für 3000 kg angebracht.

Schließlich sind noch die elastischen Nachwirkungen des Manometers I zu berücksichtigen. Nachdem anfangs die Berührung an der Marke *a* bei 1137 kg eintrat, wurde auf 3500 kg gesteigert, nach einer Stunde wurde der Druck wieder erniedrigt und bei derselben Temperatur der Berührungsdruck für *a* wieder aufgesucht, er betrug 1157, nachdem sich die Anfangstemperatur hergestellt hatte, lag also um 20 kg höher als anfangs. Nach einer Stunde war er auf 1141 gesunken, also nur um 4 kg höher als vor der Druckerhöhung bei 3500 kg.

Vergleich verschiedener Angaben über die Schmelzkurve des Naphtalins.

Es war sehr wünschenswert, die Richtigkeit der gemessenen Drucke noch auf anderem Wege zu erweisen. Hierzu lassen sich die Bestimmungen der Schmelzdrucke des Naphtalins verwenden. Die Schmelzkurve des Naphtalins ist von Carl Barus bis

---

[1]) Der Kompressibilitätskoeffizient des Glases wurde zu 0,000 022, der Ausdehnungskoeffizient zu 0,000 024 angenommen.

1500 Atm. durchmessen worden. Barus hat, bevor er an diese Untersuchung ging, sein Manometer sorgfältig studiert und Vergleiche mit dem Taitmanometer ausgeführt, so daß seine Druckangaben volles Vertrauen verdienen. Man findet im folgenden einen Vergleich der Resultate von Barus mit den Resultaten der weiterhin mitgeteilten Untersuchung des Naphtalins. Das von Barus festgelegte Stück der Schmelzkurve des Naphtalins stimmt mit den neuen Messungen sehr befriedigend überein. Diese gehen auf die von Amagat gemessenen spezifischen Volumina des Wassers zurück, jene gibt die direkt gemessenen Drucke, beiden lagen zu Grunde die Angaben des Taitmanometers mit beweglichem Stempel.

t^0	Schmelzdrucke nach Barus[1] in Atm.				Mittel	Abweichungen vom Mittel	Schmelzdrucke der neuen Kurve in Atm.	Diff.
83	80	90			85	5	93	+ 8
90	275	280			277	3	290	+13
100	560	560	580	570	567	7	575	+ 8
117	1050				1050		1062	+12
130	1430	1465	1410		1435	20	1420	−15

Über die Schmelzkurve des Naphtalins liegen ferner noch weitere Daten von E. Mack[2]) vor, der die Drucke, bei denen das Schmelzen des Naphtalins beginnt, direkt an einem modifizierten Taitmanometer bestimmte. Mack steigerte bei jeder Bestimmung den Druck so lange, bis die ganze Naphtalinmenge, ca. 1 ccm, kristallisiert war, dann ließ er den Druck allmählich bei konstanter Temperatur des Naphtalins fallen; trat Schmelzung ein, so war das Zurücksteigen des Druckes sehr viel größer, als bei den Druckverkleinerungen vor Beginn der Schmelzung. Man ersieht aus folgendem Vergleich, daß die von Mack bestimmten Schmelzpunkte des Naphtalins regellos über und unter der Kurve liegen. Macks Kurve ist eine vielfach gebrochene Linie, während die neu bestimmten Schmelzpunkte einen kontinuierlichen Kurvenzug bilden. Die mittlere Abweichung, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, beträgt 23 Atm., mit Rücksicht auf dasselbe aber nur — 0,4 Atm.

---

[1]) C. Barus, Geological Survey Nr. 96, S. 94, Tabelle Nr. 47, 1892.
[2]) E. Mack, Compt. rend. 127, S. 361—364, 1898.

t^0	Schmelzdrucke nach E. Mack in Atm.	Schmelzdrucke der neuen Bestimmungen in Atm.	Δ
86,4	150	182	+ 32
93,6	345	375	+ 30
103,6	675	665	− 10
110,9	865	881	+ 16
115,25	1045	1015	− 30
117,35	1070	1073	+ 3
117,40	1100		− 22
		1078	
119,75	1135	1160	+ 25
130,25	1500	1475	− 25
138,1	1675	1712	+ 37
138,9	1770	1741	− 29
139,45	1775	1758	− 17
149,6	2085	2100	+ 15
150,6	2140	2132	− 8

Die Volumen- und Energieänderungen auf den Schmelzkurven.

a) Bestimmungen der Volumenänderungen auf den Schmelzkurven.

Man kann die Δv-Werte auf der Schmelzkurve in anderer, wesentlich einfacherer Weise als nach der Methode von Carl Barus (S. 191) bestimmen, indem man die Bestimmung der spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Kristallisierten aufgibt und sich ausschließlich auf die Bestimmung der Differenzen der spezifischen Volumina, Δv, beschränkt. Die Ausführung der Bestimmungen wird wesentlich erleichtert, wenn der zu untersuchende Stoff sich um 2—4° entsprechend 100—200 kg unterkühlen läßt. Dieses Verfahren der Bestimmung Δv wird an einem Beispiel, dem Benzol, genauer beschrieben werden. Eine allgemeine Übersicht über die nach diesem Verfahren gewonnenen Resultate findet man S. 65, die speziellen Daten aber sind bei den einzelnen Stoffen zu finden.

Der betreffende Stoff befinde sich, umgeben von beliebigen Hüllen und druckübertragenden Flüssigkeiten, in einem druckfesten Gefäß, das mit einem Manometer und einem Zylinder, in dem

sich ein dichtschließender Kolben bewegt, kommuniziert. Ist die Stellung des Kolbens bei einem gewissen Anfangsdruck und einer unveränderlichen Badtemperatur bekannt, während die ganze Menge des zu untersuchenden Stoffes kristallisiert ist, und wird nach vollständiger Schmelzung der Anfangsdruck wiederhergestellt, so gibt die Verschiebung des Kolbens, die zur vollständigen Schmelzung ausgeführt werden mußte, multipliziert mit dem Querschnitt desselben, die gesuchte Volumenänderung für den gegebenen Zustandspunkt. Um aus dieser Kolbenverschiebung die für einen benachbarten Zustandspunkt der Schmelzkurve zu finden, ist zu dieser noch eine kleine Korrektion $\Delta \Delta S$ hinzuzufügen. So einfach dieses Verfahren ist, so schwierig scheint seine Ausführung. Vor allem scheint es nicht möglich, bei höheren Drucken eine vollkommene Dichtung des Kolbens zu erzielen. Doch ist es nicht notwendig, eine solche zu erreichen, da ein kleiner Verlust an druckübertragender Flüssigkeit durch Filtration leicht genau bestimmt werden kann. Bezeichnet AB die wahre, der Volumenänderung Δv entsprechende Kolbenverschiebung und ab die dem Filtrationsverluste entsprechende, so ist die Kolbenverschiebung bei der Kristallisation $AB + ab$ und bei der Schmelzung $AB - ab$. Das Mittel beider Verschiebungen gibt die wahre Verschiebung. Berücksichtigt man, daß die Kristallisation bei einem höheren Druck p_2 als die Schmelzung, die beim Druck p_1 vor sich ging, sich vollzog und setzt den Filtrationsverlust proportional den Zeiten ϑ_1 und ϑ_2 und dem Druck, so folgt für die Kolbenverschiebung bei der Kristallisation $\Delta S_k = AB + c p_2 \vartheta_2$ und bei der Schmelzung $\Delta S_s = AB - c p_1 \vartheta_1$ und $c = (\Delta S_k - \Delta S_s) / (p_1 \vartheta_1 + p_2 \vartheta_2)$.

Bei der Messung der Längen ΔS_k und ΔS_s wurde in folgender Weise verfahren. Nachdem die Gesamtmenge des Stoffes kristallisiert war und sich bei konstanter Badtemperatur ein bestimmter Anfangsdruck, der über dem der Badtemperatur entsprechenden Gleichgewichtsdruck lag, eingestellt hatte, wurde die Stellung eines mit dem Kolben fest verbundenen Zeigers auf einer in Millimeter geteilten Skala abgelesen, der Druck durch Hervorziehen des Stempels erniedrigt und die Schmelzung gewöhnlich bei konstantem Druck unter beständiger Volumenvergrößerung vorgenommen. Nach Beendigung der Schmelzung stieg der Druck nicht mehr zurück. Dann wurde der Druck etwas über den Anfangsdruck gesteigert und nach Abfluß der Kompressionswärme

schließlich dem Anfangsdruck gleich gemacht und die Stellung des Kolbens abgelesen. In ganz analoger Weise wurde bei der Kristallisation verfahren.

Der zu untersuchende Stoff befand sich in einem Glasgefäß unter Quecksilberabschluß, umgeben von Quecksilber im Hohlraum eines Stahlzylinders. Bei den ersten Versuchen A wurde ein Kolben aus Kernleder benützt, und als druckübertragende Flüssigkeit diente Bergöl (Maschinenöl aus Baku). Unter diesen Bedingungen differieren bei Drucken von 780—1380 kg die Kolbenverschiebungen ΔS_k und ΔS_s um mindestens 5 Proz. Bei noch höheren Drucken wuchsen diese Differenzen stark an. Deshalb wurde bei allen späteren Bestimmungen das Bergöl durch zähflüssigeres Rizinusöl und der Lederkolben durch einen Ebonitzylinder, der auf der Drehbank in den Zylinder gepreßt wurde, ersetzt. Bei Drucken über 2500 kg wurde ein Hahn, der den Zylinder mit Kolben vom großen Stahlzylinder zu trennen gestattete, während der Schmelzung und Kristallisation geschlossen. Hierdurch wurden die Filtrationsverluste auf kurze Zeit beschränkt. Besondere Aufmerksamkeit ist auf die Homogenität der zu untersuchenden Stoffe zu verwenden, weil durch Beimengungen der Schmelzdruck von dem Mengenverhältnis beider Phasen abhängig wird, und die Kolbenverschiebungen zu klein werden, weil ein Teil des Stoffes flüssig bleibt. Eine weitere Fehlerquelle, die dadurch entsteht, daß nach Einstellung des Anfangs- oder Enddruckes auf den Kristallen in denselben innere Spannungen restieren, kann hier kaum zur Wirkung kommen. Da das Glasrohr, in dem sich der Stoff befand, einen von innen nach außen gerichteten Druck von 50 Atm. nicht aushielt und dasselbe doch bei allen Versuchen heil blieb, so kann im ungünstigsten Falle der durch restierende Spannungen verursachte Fehler nicht mehr als 0,5 Proz. der Δv-Werte betragen. Der Gesamtfehler der wahren Kolbenverschiebungen überschreitet, wie aus verschiedenen Bestimmungen unter gleichen Bedingungen zu entnehmen ist, nicht 1 Proz., wenn die Bedingung der Homogenität des Stoffes erfüllt ist und die Anfangs- und Enddrucke nicht zu nahe den Zustandspunkten der Schmelzkurve, wie z. B. beim Naphtalin, gehalten werden. Der Querschnitt des Stahlzylinders, in dem sich der Kolben befand, ergab sich aus der Messung von 5 Durchmessern (8,699 mm $\pm$ 0,006) zu 0,5945 qcm. Da derselbe bei 2000 kg von dem

von innen nach außen wirkenden Druck um nur 0,1 Proz. vergrößert wird, so wurde der Querschnitt desselben als unabhängig vom Druck betrachtet.

Benzol.

Schmelzpunkt 5,43°.

A. 32,89 g Benzol. Lederkolben.

End- und Anfangsdruck kor. kg	Kolbenverschiebung beim Schmelzen ΔS_s mm	Kolbenverschiebung beim Kristallisieren ΔS_k mm	Zeitdauer der Umwandlung Min.	Druck, bei dem die Umwandlung ausgeführt wurde	Wahre Kolbenverschiebung AB mm
293	68,1	—	40	50—100 kg	68,15
293	—	68,2	50	380	
1068	55,0	—	40	780—900	56,9
1068	—	58,7	25	1300	
1068	55,5	—	30	780	56,2
1068	—	58,8	30	1380	
978	55,9	—	30	780	56,8
978	—	58,5	40	1100	

B. 32,86 g Benzol. Ebonitkolben.

End- und Anfangsdruck kor. kg	Kolbenverschiebung beim Schmelzen ΔS_s mm	Kolbenverschiebung beim Kristallisieren ΔS_k mm	Zeitdauer der Umwandlung Min.	Druck, bei dem die Umwandlung ausgeführt wurde	Wahre Kolbenverschiebung AB mm
218	67,8	—	60	120	67,9
218	—	68,0	50	380	
573	60,8	—	25	400	61,05
573	—	61,3	34	800	
1490	50,4	—	28	1300	50,55
1490	—	50,7	37	1700	
2070	42,5	—	27	1900	42,4
2070	—	42,3	40	1300	
2670	40,8	—	Hahn ge-	1200—1750	40,85
2670	—	40,9	schlossen	3700—2350	
2670	—	40,6		3700—2820	40,55
2670	40,5	—		1680—2400	
2670	—	40,4		3600—2800	40,55
2670	40,7	—		1600—2330	
3270	38,4	—		2000—2780	38,2
3270	37,9	—		2000—2780	

Wie zu erwarten, ist die Kolbenverschiebung bei der Kristallisation gewöhnlich größer als die bei der Schmelzung, in zwei Fällen findet man aber das umgekehrte Verhältnis, was wohl durch Ablesungsfehler bedingt ist.

Die in der Tabelle verzeichneten wahren Kolbenverschiebungen beziehen sich nicht genau auf Zustandspunkte der Schmelzkurve, sondern auf etwas höhere Drucke als die Schmelzdrucke. Ihnen ist noch eine Korrektion:

$$\Delta \Delta S = \left(\frac{d_T \Delta S_f}{dp} - \frac{d_T \Delta S_k}{dp}\right) \Delta p,$$

zuzufügen, die man nach Multiplikation des Unterschiedes zwischen den Schmelz- und Anfangsdrucken mit der Differenz der Kolbenverschiebungen pro 1 kg auf dem flüssigen und kristallisierten Benzol erhält. Die letzteren Werte pro 100 kg in mm findet man in der folgenden Tabelle. Die $\Delta \Delta S$-Werte bei höheren Drucken können um ihren halben Wert fehlerhaft sein.

t^0	Druckintervall	$\Delta \Delta S$ in mm
10°	100— 200	2,5
20	500— 600	1,9
42	1400—1500	1,0

Schließlich findet man die Volumenänderung bei den Schmelzpunkten, die Werte (Δv) in Kubikzentimetern pro 1 g Benzol, die man nach Multiplikation des Kolbenquerschnittes mit der wahren korrigierten Kolbenverschiebung erhält, in folgender Tabelle.

Badtemp.	dieser entsprechender Schmelzdruck	$\Delta \Delta S$	Wahre kor. Kolbenverschiebung	(Δv) in ccm
	kg	mm	mm	pro 1 g
10,12°	161	2,3	70,3	0,1272
20,13	533	0,8	61,8	0,1118
29,59	925	1,6	58,2	0,1053
42,06	1455	0,3	50,8	0,0919
55,02	2040	0,2	42,6	0,0770
66,00	2620	0,2	40,8	0,0738
77,96	3250	0,1	38,3	0,0693

Die Volumenänderungen beim Schmelzen (Δv) lassen sich im Temperaturintervall von 5—55° durch die Formel

$$(\Delta v) = 0{,}1307 - 0{,}00108\,(t - 5{,}43^0)$$

mit einer höchsten Abweichung von 2 Proz. darstellen. Oberhalb 55° nimmt (Δv) langsamer ab, als aus der linearen Formel folgen würde. Extrapoliert man den Wert (Δv) für den Schmelzpunkt,

so findet man, daß dieser Wert 0,1307 ccm mit dem aus den Daten von Heydweiller abgeleiteten 0,1315 ccm und mit dem von Ferche bestimmten 0,1316 ccm bis auf 0,6 Proz. übereinstimmt.

b) Bestimmungen der Schmelzwärmen bei konstantem Druck auf den Schmelzkurven.

Zur Bestimmung der Schmelzwärmen in Zustandspunkten, die auf der Schmelzkurve liegen, hat man zwei Wege: 1. die direkte kalorimetrische Bestimmung und 2. die indirekte Bestimmung mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p},$$

in der dT/dp die Richtung der Schmelzkurve bei der absoluten Temperatur T, Δv die Volumenänderung bei der Schmelzung, und R_p die Schmelzwärme bei konstantem Druck, mit Einschluß der bei der Schmelzung geleisteten mechanischen Arbeit, gemessen in mechanischem Maß, beide für den Zustandspunkt pT, bedeuten. Da die Größen: dT/dp und Δv für verschiedene Werte der Schmelzkurven bestimmt wurden, so können mit Hilfe jener Gleichung die entsprechenden R_p-Werte berechnet werden.

1. Die kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme des Benzols auf der Schmelzkurve bis zum Druck von 1200 kg.

Die direkte Bestimmung der Schmelzwärme in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur wird durch den Umstand erschwert, daß bei solchen Versuchen die Temperatur des Kalorimeters und der Druck auf den zu schmelzenden Kristallen nicht unerheblich geändert werden müssen. Es müssen also druckfeste Gefäße, deren Wärmekapazität gegenüber der Schmelzwärme recht erheblich sein wird, zur Anwendung kommen. Damit durch die Masse des Gefäßes die Änderung der Kalorimetertemperatur nicht zu sehr herabgedrückt wird, ist dieselbe so klein als möglich bei möglichst großem Hohlraum des Gefäßes zu wählen. Damit die Temperaturänderungen, die das Kalorimeter während der Schmelzung durch Wärmeaustausch mit der Umgebung erleidet, gegenüber der geringen, durch Schmelzung bedingten Temperaturänderung nicht zu groß werden, ist vor allem für schnelle

Schmelzung, also schnelle Wärmezufuhr zum schmelzenden Stoff, zu sorgen. Bei der Konstruktion des Schmelzgefäßes und des Kalorimeters sind diese Forderungen berücksichtigt worden. Die Wahl des zu untersuchenden Stoffes fiel auf das Benzol wegen der bequemen Lage seines Schmelzpunktes und weil bei spontaner Kristallisation bis zu 3000 kg immer nur ein und dieselbe Kristallart sich bildet.

Das Gewicht des druckfesten Stahlzylinders betrug bei einer Kapazität seiner Höhlung von 100 ccm 8,5 kg, es ist bei jener Kapazität dieses das minimale Gewicht eines Stahlzylinders, der Drucke bis 3000 kg aushalten soll. Der Wasserwert des zu diesem Druckzylinder besonders konstruierten Kalorimeters aus Kupfer, das eine möglichst kleine Menge Wasser faßte, betrug nach vollständiger Montierung mit einem Thermometer, dem mechanisch vertikal bewegten Rührer und dem Inhalt des Stahlzylinders ca. 3500 g-Kal. Beträgt die Schmelzwärme des Benzols 30 g-Kal., so wird die Temperatur des Kalorimeters durch Schmelzung von 56 g Benzol um ca. $0,5^0$ erniedrigt. Zur Beschleunigung der Schmelzung wurde das Benzol in einem dünnwandigen Stahlrohr mit einer Öffnung im Hohlraum des großen Stahlzylinders plaziert und von Quecksilber ganz umgeben. Nach Verschraubung des großen Stahlzylinders und seiner Verbindung mit der Preßpumpe durch eine dünne Stahlkapillare wurde vor der Schmelzung zuerst der Druck auf den Anfangsdruck, der den der Kalorimetertemperatur entsprechenden Schmelzdruck um ungefähr 250 kg übertraf, gebracht. Nachdem bei diesem Überdruck sicher die ganze Benzolmenge kristallisiert und das Temperaturgleichgewicht in allen Teilen des Kalorimeters eingetreten war, wurden die weiteren Temperaturänderungen des Kalorimeters von Minute zu Minute bestimmt und der Druck um gegen 500 kg, also bis 250 kg unter den Gleichgewichtsdruck, erniedrigt. Dieser letztere Druck wurde während der Schmelzung durch beständige Volumenvergrößerung konstant erhalten. Das Benzol schmolz also bei konstantem Druck und einer konstanten Temperatur, der jenem Druck entsprechenden Schmelztemperatur. Die Schmelzdauer betrug 10—20 Minuten. Das Ende der Schmelzung war erreicht, wenn bei konstantem Volumen der Druck nicht mehr stieg, nach zehn weiteren Minuten war die Absorption der Schmelzwärme beendet.

Die Temperaturerniedrigung des Kalorimeters und ihre Kor-

rektion wegen Wärmeverlustes während der Versuche findet man in der Tabelle unter Δt und $\Delta \Delta t$. Die Rechnung wurde nach dem Regnault-Pfaundlerschen Verfahren ausgeführt. Die Temperatur des Kalorimeters wurde an einem automatisch geklopften, in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen. Das Kalorimeter stand in einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Gefäß aus Zinkblech auf der Kante eines ringförmigen Holzprismas. Die Temperatur des Wassermantels im Zinkblechgefäß wurde durch eine Glasflamme mit Regulierhahn konstant erhalten, und zum Schutz vor großen Wärmeverlusten durch die obere freie Öffnung des Zinkgefäßes wurde das Kalorimeter oben mit zwei Filzplatten, zwischen denen sich eine Spirale aus Zinnrohr, durch die Wasser von regulierbarer Temperatur floß, bedeckt. Mit diesen Hilfsmitteln gelang es bei einer Kalorimetertemperatur von 40° und der Zimmertemperatur 20° die Temperaturänderungen des Kalorimeters pro Minute auf 0,001° herabzudrücken.

Um die der Schmelzung bei konstantem Druck entsprechende Temperaturerniedrigung des Kalorimeters zu erhalten, muß von der beobachteten Temperaturerniedrigung $(\Delta t + \Delta \Delta t)$ noch die Temperaturerniedrigung des Kalorimeters, die der adiabatischen Dilatation bei der Druckerniedrigung vor der Schmelzung entspricht, subtrahiert werden. Der Berechnung dieser Temperaturänderung stellen sich bedeutende Schwierigkeiten entgegen, so daß man auf eine empirische Ermittelung der Korrektion angewiesen ist. Zu diesem Zwecke wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen des Kalorimeters schnelle Druckerniedrigungen vorgenommen, wobei der Enddruck stets über den entsprechenden Schmelzdrucken blieb. Es ergab sich

	bei Druckerniedrigung	die Temperatur-erniedrigung	Temperaturerniedrigung pro 100 kg Druckänderung
bei 41,5°	von 1890 auf 1540 kg	0,028°	0,0080
	„ 1960 „ 1720 „	0,015	0,0063
	„ 1995 „ 1720 „	0,022	0,0080
			0,0074 ± 0,0008
bei 9,7°	„ 770 „ 438 „	0,028	0,0084
	„ 775 „ 440 „	0,033	0,0099
	„ 775 „ 440 „	0,028	0,0084
			0,0088 ± 0,0006

Da man in erster Annäherung die $d_p v / d T$- und c_p-Werte der hier in Betracht kommenden Stoffe im Temperaturintervall von 30° als unabhängig von der Temperatur betrachten darf, so sind die Temperaturänderungen des Kalorimeters bei gleichen Druckänderungen zwischen denselben Druckgrenzen proportional der absoluten Temperatur, woraus sich folgende Temperaturänderungen pro 100 kg Drucksteigerung ergeben: von 400 bis 1 kg 0,0096°, von 600 bis 1 kg 0,0094°, von 1020 bis 500 kg 0,0084° und von 1720 bis 1200 kg 0,0082°. Mit diesen Werten wurden die Korrektionen Δt_s wegen der adiabatischen Druckänderungen vor den Schmelzungen berechnet.

56,42 g Benzol.

Anfangsdruck	Druck, bei dem geschmolzen wurde	$-\Delta t$	$-\Delta\Delta t$	$+\Delta t_s$	$\Delta t_{kor.}$	
440	1	0,536	0,0046	0,0427	0,498	
620	1	0,555	0,0067	0,0582	0,504	
618	1	0,544	0,0131	0,0580	0,499	−0,498 ± 0,005
430	1	0,525	0,0026	0,0412	0,487	
635	1	0,550	0,0092	0,0596	0,500	
1020	500	0,519	0,0110	0,0437	0,486	−0,488 ± 0,002
1018	500	0,529	0,0047	0,0445	0,489	
1718	1200	0,519	0,0084	0,0425	0,485	
1716	1200	0,519	0,0090	0,0423	0,486	−0,490 ± 0,006
1710	1200	0,516	0,0245	0,0418	0,499	

Zur Berechnung der Wärmemenge, die dem Kalorimeter mit Inhalt bei der Schmelzung des Benzols entzogen wurde, hat man die Temperaturerniedrigungen $\Delta t_{kor.}$ mit den Wasserwerten des Kalorimeters bei den verschiedenen Temperaturen desselben zu multiplizieren. Bei Berechnung des Gesamtwasserwertes für verschiedene Temperaturen ist zu berücksichtigen: 1. die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur dieselbe wurde nach der von Winkelmann [1]) gegebenen Formel berechnet, 2. die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Stahls von der Temperatur, die von Byström [2]) bestimmt wurde, 3. die Abhängigkeit der von P. Bède [3]) bestimmten spezifischen Wärme

[1]) A. Winkelmann, Handbuch d. Physik 2, II, S. 338.
[2]) Byström, Ofversigt Vetenkaps-Akademiens Förhandlingar 1860.
[3]) P. Bède, Mém. courn. d. l'Acad. Bruxelles 27.

des Kupfers, 4. die Menge der den Druck übertragenden Flüssigkeit, des Bergöls im Stahlzylinder, sie ergab sich beim Druck 1 Atm. zu 1,8 g und berechnet sich bei 500 kg zu 4,3 g und bei 1200 kg zu 6,1 g. Schließlich wäre noch zu berücksichtigen, daß sich die spezifische Wärme des Stahlzylinders mit dem in demselben herrschenden Druck ändert; diese Änderung kann, wie aus der höchsten Grenze des $d_p^2 v / d T^2$-Wertes für Stahl folgt, nicht mehr als 0,1 Proz. pro 1000 kg Drucksteigerung betragen. In der folgenden Tabelle findet man die zur Berechnung des Gesamtwasserwertes bei verschiedenen Temperaturen notwendigen Daten, gemessen in Nullpunktskalorien.

Gewicht		Wasserwerte bei 10°	bei 25°	bei 40°
des Wassers	1997,4 g	1986,6	1977,6	1978,8
des Stahls	10849,0	1230,7	1231,0	1231,6
des Kupfers	2404,0	248,5	249,7	252,0
des Quecksilbers	351,6	11,7	11,7	11,7
des Benzols	56,42	21,6	21,6	21,6
Rührer und Thermometer		23,5	23,5	23,5
Bergöl		0,5	1,2	1,7
		3525,1	3514,3	3520,9

Druck, bei dem geschmolzen wurde	diesem Druck entsprechende Schmelztemp.	Temperatur des Kalorimeters	$\Delta t_{kor.}$ × Wasserwert	(r) Schmelzwärme pro 1 g $\frac{\Delta t_{kor.} \times \text{Wasserwert}}{56,42}$	
1	5,4	10°	1755	31,1	30,7 ± 0,3 g-Kal.
500	19,2	25	1715	30,4	
1200	36,5	40	1725	30,6	

Wir kommen zu folgendem Resultat: Im Druckintervall von 1—1200 kg pro 1 qcm ändert sich auf der Schmelzkurve die Schmelzwärme des Benzols bei konstantem Druck nicht merklich, oder $(d r / d T)$ ist kleiner als 0,04 g-Kal., also kleiner als 0,1 Proz. der Schmelzwärme.

Beim Druck 1 Atm. und der Schmelztemperatur 5,4° wurden von anderen Beobachtern folgende Schmelzwärmen, in Nullpunktskalorien gemessen, gefunden: O. Pettersson fand 29,7, Ferche 30,4, Fischer 30,3, Bogojawlensky 30,6 und 31,0, also im Mittel 30,4 g-Kal. Die Differenz dieses Mittels und des aus den Bestimmungen der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve beträgt 1 Proz. und liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Zur Kritik dieser Versuche ist zu bemerken: 1. Die Korrektion für die Temperaturänderung wegen Druckerniedrigung vor der Schmelzung ist für eine kleine Druckerniedrigung ermittelt worden, später aber zur Berechnung der Wirkung einer größeren Druckerniedrigung verwandt worden. Diese Druckerniedrigung konnte aber nicht gut verkleinert werden, da mit ihrer Verkleinerung die Geschwindigkeit der Schmelzung abnimmt und die Menge, welche wegen geringer Beimengungen im Präparate flüssig bleiben kann, zunimmt. Schließlich bedingt ein Fehler von 10 Proz. der Korrektion einen solchen von 1 Proz. der Schmelzwärme. 2. Könnte man eine direkte Bestimmung der Wasserwerte fordern. Wenn auch die direkte Bestimmung der Wasserwerte vielleicht etwas kleinere absolute Werte geliefert hätte, so wäre man durch dieselbe wohl kaum zu einer wesentlich anderen Abhängigkeit des Wasserwertes von der Temperatur gelangt. 3. Ist ein Mangel in dem Umstande zu erblicken, daß nur Schmelzwärmen und nicht auch Kristallisationswärmen bestimmt worden sind. Es war aber unter den gegebenen Umständen nicht möglich, Flüssigkeitsmengen von bekannter Temperatur ohne unkontrollierbare Temperaturänderungen in den Stahlzylinder zu pressen.

Die Schmelzwärme bei konstantem Druck r_p, gemessen in kalorischem Maße, kann wie die Verdampfungswärme in zwei Teile, in die innere r_{pi} und die äußere Schmelzwärme r_{pe} zerlegt werden. Die äußere Schmelzwärme ist gleich der Arbeit, die bei der Schmelzung durch die Volumenänderung der Gewichtseinheit Δv beim Schmelzdruck, p, geleistet wird. Demnach folgt

$$r_{pi} = r_p - \frac{\Delta v \times p}{43}.$$

Die innere Schmelzwärme nimmt also anfangs auf der Schmelzkurve mit steigender Temperatur ab. Gleichungen, durch die sie in Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Druck wiedergegeben wird, erhält man nach Einführung der Regeln, nach denen sich Δv mit p oder T ändert.

2. Die indirekte Bestimmung der Schmelzwärmen des Benzols auf der Schmelzkurve bis zu Drucken von 3250 kg.

Die Koordinaten der Schmelzkurve des Benzols wurden zweimal unabhängig voneinander bestimmt (S. 198). Die das erste Mal gefundenen Koordinaten konnten durch die Formel:

(1) $$t = 5{,}30 + 0{,}02826\,p - 0{,}000001855\,p^2$$

in befriedigendem Anschluß bis $p = 3500$ kg wiedergegeben werden.

Die das zweite Mal gefundenen Punkte geben die Formeln

(2) $$t = 5{,}43 + 0{,}0283\,p - 0{,}00000198\,p^2$$

und

(3) $$p = 34{,}4\,(t - 5{,}43) + 0{,}150\,(t - 5{,}43)^2$$

mit einer mittleren Abweichung von $0{,}3^0$ bezw. 9 kg wieder.

Berechnet man mit den Formeln (1), (2) und (3) die dT/dp bezw. dp/dT-Werte, und führt diese, sowie die (S. 208) gegebenen Δv-Werte für die Temperaturen, bei denen letztere bestimmt wurden, in die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{43\, r_p}$$

ein, so erhält man die in folgender Tabelle unter 1., 2. und 3. verzeichneten Schmelzwärmen r_p.

	Schmelzwärmen.		
t	1.	2.	3.
$5{,}43^0$	30,0	30,0	29,2
10,12	30,3	30,3	30,0
20,13	29,7	29,1	29,6
29,59	29,8	30,1	30,9
42,06	29,5	29,9	30,6
55,02	28,0	29,0	29,0
66,00	31,2	32,6	30,6
77,96	(34,9)	(36,7)	(31,8)
	$29{,}9 \pm 0{,}6$	$30{,}1 \pm 0{,}7$	$30{,}0 \pm 0{,}6$

Bis 60^0 ändert sich die Schmelzwärme des Benzols auf der Schmelzkurve nicht merklich, über 60^0 nimmt dieselbe mit steigender Temperatur zu.

Das Mittel der kalorimetrisch zwischen $5{,}4^0$ und $36{,}5^0$ bestimmten Schmelzwärmen betrug (S. 213) $30{,}7 \pm 0{,}3$ g-Kal., von diesem weichen die Mittelwerte der indirekt zwischen 5,4 bis $66{,}0^0$ bestimmten Schmelzwärmen innerhalb der Fehlergrenzen ab. Es führen also die beiden Methoden der Bestimmung der Schmelzwärmen zu ein und demselben Resultat.

Da bei hohen Drucken die indirekte Bestimmung der Schmelzwärmen leichter auszuführen ist als die direkte kalorimetrische, so sind die Schmelzwärmen aller anderen Stoffe indirekt bestimmt worden.

Allgemeine Bemerkungen über die Bestimmung der Schmelzkurven.

Verfährt man nach der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve, so hat man darauf zu achten, daß das Glasgefäß Fig. 56, in dem sich der zu untersuchende Stoff befindet, nicht durch zu schnelle Druckänderungen zerbricht. Denn durch Mischung des druckübertragenden Rizinus- oder Bergöls mit dem zu untersuchenden Stoff kann der Schmelzpunkt stark erniedrigt werden, wodurch man zu falschen Koordinaten kommen würde. Wenn man so manipulierte, daß während der Bestimmungen ein Teil des Stoffes geschmolzen war, so konnte gewöhnlich das Glasgefäß mit dem Stoff zum Schluß heil dem Stahlzylinder entnommen werden, war es zerbrochen, so mußten die nötigen Wiederholungen zur Kontrolle und Korrektur der Koordinaten vorgenommen werden. Gewöhnlich wurde der Bruch des Glasgefäßes im geschlossenen Stahlzylinder durch Wahrnehmung eines Geräusches bemerkt.

Die Geschwindigkeit der Einstellung der Enddrucke nach willkürlichen Druckänderungen war bei der Aufsuchung des Gleichgewichtsdruckes bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden. Bei Stoffen mit einem erheblichen Δv und einem großen dT/dp, wie beim Naphtalin, Xylol, Benzol u. s. w., war in 20 Minuten der Gleichgewichtsdruck bis auf $\pm$ 5 kg festgestellt. Bei Stoffen mit kleinem Δv und kleinem dT/dp brauchte man über eine Stunde, um den Gleichgewichtsdruck bis auf $\pm$ 20 kg festzustellen. Die Geschwindigkeit der Einstellung ist also durch das Verhältnis von Δv und den Wärmefluß aus dem Glasgefäß, der auch von der Verteilung der Kristalle in der Flüssigkeit abhängt, bedingt. Um die Schnelligkeit des Wärmeabflusses möglichst zu steigern, war das Glasgefäß im Stahlzylinder von allen Seiten von Quecksilber umgeben.

Von einer graphischen Darstellung der Schmelzkurven wurde Abstand genommen, weil in einem Diagramm von kleinem Maßstabe die Kurven von einer Geraden nicht sehr erheblich abweichen und weil Unregelmäßigkeiten in ihrem Verlaufe viel besser an den Differenzen Δt oder Δp für gleiche Druck- oder Temperaturdifferenzen zur Anschauung kommen als im Diagramm von kleinem Maßstabe.

Man findet in den Tabellen neben den direkt gemessenen Koordinaten der Gleichgewichtskurve in Klammern die Differenzen der beobachteten Enddrucke, deren Mittel der tabellierte Gleichgewichtsdruck ist. Die halbe Differenz der Enddrucke fällt gewöhnlich mit dem größtmöglichen Fehler der Bestimmung zusammen.

Außerdem findet man für gleiche Temperaturintervalle interpolierte Schmelzdrucke und für gleiche Druckintervalle interpolierte Schmelztemperaturen; aus den Differenzen dieser übersieht man den Verlauf der Kurve. Ferner wurden noch Interpolationsformeln, welche die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck geben, berechnet. Aus diesen Formeln wurden für den maximalen Schmelzpunkt die Temperatur und der Druck extrapoliert. Die extrapolierten Koordinaten der maximalen Schmelzpunkte sind wohl durchweg zu niedrig ausgefallen, weil die Schmelzkurven bei höheren Drucken (über 3000 kg) sich weniger zur Druckachse hin krümmen, als bei niederen Drucken (S. 90).

Koordinaten von Schmelzkurven.

Naphtalin (Manometer I).

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
79,95	1	
83,51	110	(7)
86,01	179	(9)
99,11	290	(8)
95,21	443	(7)
105,71	765	(6)
115,06	1050	(3)
125,01	1364	(26)
129,91	1498	(10)
138,9	1762	(8)
148,9	2103	(11)
159,8	2485	(6)
169,8	2814	(10)
180,1	3200	(13)
190,1	3610	(14)

Graphisch interpoliert

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	Δp pro 10°
80,0	11	
		277
90,0	288	
		292
100,0	580	
		300
110,0	880	
		313
120,0	1195	
		305
130,0	1500	
		310
140,0	1810	
		335
150,0	2145	
		331
160,0	2486	
		344
170,0	2830	
		366
180,0	3196	
		410
190,0	3606	

Graphisch interpoliert

p kg	$t_{kor.}$	$t_{ber.}$	Δ
1	79,95		
500	97,22	97,5	+0,1
1000	113,76	114,6	+0,7
1500	129,96	130,6	+0,6
2000	145,70	145,8	+0,1
2500	160,36	160,1	−0,3
3000	175,0	173,4	−1,6
3500	187,0	185,9	−1,1

Die Schmelztemperaturen $t_{\text{ber.}}$ wurden mit Hilfe der Interpolationsformel:

$$t = 79{,}95 + 0{,}036\,57\,p - 0{,}000\,001\,80\,p^2$$

berechnet. Durch Zufügung eines weiteren Gliedes könnte der Anschluß an die Beobachtung verbessert werden. Die Extrapolation ergibt, daß der maximale Schmelzpunkt des Naphtalins ungefähr bei 261° und 11500 kg Druck liegen würde.

Volumenänderungen.

25,97 g Naphtalin. Schmelzpunkt 80,1°.

Bad-temp. kor.	End- und Anfangs-druck kor. kg	Kolbenverschiebungen bei der Schmelzung ΔS_s mm	bei der Kristallisation ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$	(Δv)
89,97	333	59,9	—	—	0,1377
89,97	333	—	60,0	60,0	—
89,98	333	60,0	—	—	—
99,99	598	55,8	—	—	—
99,98	598	—	59,7	—	—
99,98	598	56,8	—	58,0	0,1323
99,99	598	—	59,6	—	—
110,02	898	53,0	—	—	—
110,02	898	—	53,4	53,3	0,1220
110,02	898	53,4	—	—	—
119,91	1238	49,9	—	—	—
119,92	1238	—	50,4	50,2	0,1149
119,92	1238	50,2	—	—	—
129,92	1530	47,9	—	—	—
129,92	1530	—	48,2	48,0	0,1099
138,8	1830	45,9	—	—	—
138,8	1830	—	45,5	45,7	0,1046

Den Volumenänderungen, die diesen Kolbenverschiebungen entsprechen, ist noch eine Korrektion

$$\Delta\,\Delta v = \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right)\Delta p,$$

wo Δp die Differenz zwischen dem Enddruck und dem Gleichgewichtsdruck bedeutet, hinzuzufügen. Die Kompressibilitäten des flüssigen und kristallisierten Naphtalins wurden den Angaben von Carl Barus entnommen.

t	Schmelz-druck kg	$\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right) \times 10^6$	$\Delta \Delta v \times 10^4$	(Δv)	Schmelz-wärme r g-Kal.
80,10°	1	—	—	0,1458	34,1
89,97	287	40	18	0,1395	34,2
99,98	580	36	6	0,1329	34,0
110,02	881	32	5	0,1225	32,9
119,92	1193	28	13	0,1162	32,7
129,92	1463	24	8	0,1107	32,6
138,8	1776	20	8	0,1054	33,5

Die Formel

$$\Delta v = 0{,}1458 - 0{,}000688\,(t - 80{,}1)$$

gibt die Volumenänderungen auf der Schmelzkurve mit Abweichungen bis zu 2 Proz. wieder. Zwischen 100 und 110° findet sich eine plötzliche Abnahme der Δv-Werte, wahrscheinlich weil hier die Anfangs- und Enddrucke bei der Schmelzung und Kristallisation dem Schmelzdrucke fast gleich waren, wodurch ein Teil des Stoffes flüssig blieb. Der aus diesen Bestimmungen für den Druck $p = 1$ kg extrapolierte Wert 0,1458 ccm stimmt mit dem von Heydweiler[1]) direkt bestimmten 0,1457 ccm überein. Die Mittel der von Barus[2]) bestimmten (Δv) Werte sind folgende, dieselben sind durchweg bedeutend zu klein ausgefallen, was wohl daher rührt, daß nach der Kristallisation und Schmelzung das Temperaturgleichgewicht mit dem Bade nicht abgewartet wurde.

t	(Δv) ccm
83°	0,090
90	0,180
100	0,091
130	0,081

Berechnet man mit Hilfe der Formel

$$t = 79{,}80 + 0{,}0351\,p - 0{,}00000111\,p^2,$$

welche die Gleichgewichtsdrucke bis 3000 kg wiedergibt, die Schmelzwärmen, so erhält man mit ihnen die in der Tabelle verzeichneten Schmelzwärmen. Auch diese zeigen den plötzlichen Abfall zwischen 100 und 110°. Die für kleinere Drucke berechneten Schmelzwärmen unterscheiden sich von den bei $p = 1$ kg kalorimetrisch bestimmten

[1]) A. Heydweiller, Wied. Ann. 61, S. 527, 1897.

[2]) C. Barus, Bulletin of the Geological Survey, Nr. 96, S. 92, Tab. 45, 1892.

(Alluard 35,7, Battelli 35,6 und Bogojawlensky 35,6) um 4 Proz. Zu fast denselben dT/dp-Werten, die die Interpolationsformel gibt, kommt man, wenn man die dT/dp-Werte aus der ersten Tabelle S. 217 mit den Differenzen der Schmelzdrucke von 10 zu 10° berechnet. Die mittleren Differenzen dieser dT/dp-Werte betragen $\pm$ 2 Proz. Die Frage nach der Änderung der Schmelzwärme des Naphtalins auf seiner Schmelzkurve ist wohl dahin zu beantworten, daß eine Abnahme derselben bei der Druckänderung um 2000 kg von mehr als 5 Proz. unwahrscheinlich ist.

p-Xylol.

Menge 36,05 g.

Das untersuchte Präparat kristallisierte vollständig in einem kleinen Temperaturintervall von 13,25° bis 13,12°, dementsprechend ändert sich auch der Schmelzdruck mit der Menge des Geschmolzenen wenig; wächst die Menge des Geschmolzenen von $^1/_6$ auf $^1/_3$, so fällt bei 20° der Schmelzdruck um 4 kg, bei 30° bei Zunahme der Menge des Geschmolzenen von $^1/_6$ auf $^4/_5$ um 10 kg und bei 80° bei Zunahme der Menge des Geschmolzenen von $^1/_2$ auf $^4/_5$ um 5 kg. Daraus folgt, daß das Präparat nur sehr wenig Beimengungen enthielt.

Die Herstellung des Gleichgewichtsdruckes vollzieht sich ungewöhnlich schnell, so daß die Drucke nach einer willkürlichen Volumenvergrößerung bezw. Verkleinerung um $^1/_{10}$ der Volumenänderung beim Schmelzen sich schon nach 5 Minuten nur um 10 kg unterscheiden.

Koordinaten der Schmelzkurve
(direkt bestimmt, die halbe Menge geschmolzen)

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	
13,2	1		60,00	1470	(10)
20,13	206	(7)	64,98	1637	(5)
25,18	358	(10)	69,92	1802	(15)
30,09	496	(2)	74,90	1982	(5)
34,94	655	(7)	79,85	2180	(4)
39,93	813	(10)	85,00	2385	(10)
44,90	986	(0)	89,98	2560	(10)
49,95	1140	(10)	95,00	2765	(10)
54,96	1295	(10)	99,91	2950	(20)

interpoliert		
t	p	Δp
20,0	202	
		291
30,0	493	
		322
40,0	815	
		327
50,0	1142	
		328
60,0	1470	
		335
70,0	1805	
		380
80,0	2185	
		376
90,0	2561	
		393
100,0	2954	

	interpoliert	
p	t	$t_{ber.}$
1	13,2	
500	30,0	30,0
1000	45,8	45,9
1500	60,8	60,9
2000	75,1	75,1
2500	88,3	88,5
3000	101,1	101,0

$t = 13{,}2 + 0{,}03438\,p - 0{,}00000171\,p^2$

$p_{max.}$ 10500 $t_{max.}$ 186°.

Volumenänderungen beim Schmelzen.

t	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen beim Schmelz.	Kolbenverschiebungen beim Kristall.	Mittel	Δv	Δv reduziert a. d. Schmlzd.	$\frac{dT}{dp}$	r g-cal pro 1 g
30,0	670 kg	10,90 10,93	— 11,41	11,16	0,184	0,190	0,0327	41,2
50,0	1275 kg	10,25 10,05	10,23 10,53	10,26	0,169	0,175	0,0305	43,1

Colson (Compt. rend. **104**, S. 428, 1887) gab die Schmelzwärme des p-Xylols zu 39,3 cal pro 1 g an. Es scheint, daß die Schmelzwärme mit der Temperatur um 0,1 cal pro 1° zunimmt.

Dieser Stoff ist schon früher (Wied. Ann. **68**, S. 580) untersucht worden. Damals wurden zwei verschiedene Schmelzkurven *a* und *b* gefunden. Die Kurve *a*, die auf den Schmelzpunkt 12,6° bei $p = 1$ kg wies und nur bis 45° verfolgt werden konnte, wurde als die Schmelzkurve einer weniger stabilen Form angesprochen, es wäre das der einzige Fall der Realisierung eines Stückes einer weniger stabilen (monotropen) Form. Von der Schmelzkurve *b* war nur das Stück oberhalb 55° durchmessen worden, jene Koordinaten stimmen mit denen der jetzt bestimmten Kurve gut überein.[1]) Nur in einem Punkte ist eine kleine Änderung vorzunehmen; damals wurde vermutet, daß die Kurve *b* bei $p = 1$ auf 15° in Übereinstimmung mit der Angabe von Jannasch (Lieb. Ann. **171**) hinauslaufen würde, es hat sich aber herausgestellt, daß diese Temperatur nicht 15,0° sondern 13,2° ist. Infolgedessen ist der Schmelzpunkt 15° entweder unrichtig bestimmt, oder die Kristallart vom Schmelzpunkt 13,2° ist nicht absolut stabil, denn die Kristallart mit dem

[1]) In der Tabelle (l. c.) ist der Druck für 75,10° 1992 und für 65,14° 1641 kg zu setzen.

höchsten Schmelzpunkt muß die stabilste sein. Es wäre dann sehr merkwürdig, daß sich die stabilste Kristallart nicht während der langen Versuchsdauer (3 Tage) spontan gebildet hat.

Tetrachlorkohlenstoff.

Dieser Stoff wurde schon früher von E. Amagat (Compt. rend. **105**, S. 165, 1887) und vom Verfasser (Wied. Ann. **66**, S. 490, 1898) untersucht. V. Regnault hat den Schmelzpunkt zu — 24,7^0 angegeben, und da für das früher vom Verfasser untersuchte Präparat fälschlich — 23,8^0 anstatt — 25,8^0 notiert worden war, so wurde jenes Präparat für besonders rein gehalten. Infolgedessen blieb nur die Möglichkeit übrig, die früher gefundenen Gleichgewichtspunkte durch mehrere einander fast parallele Kurven zu verbinden. Es schien also hier der Fall vorzuliegen, daß von mehreren polymorphen Kristallarten drei so stabil sind, daß dieselben nach ihrer spontanen Bildung aus der Flüssigkeit stundenlang in Berührung mit der Schmelze in einem recht ausgedehnten Zustandsgebiete sich erhalten. Da eine nahezu gleiche Stabilität aber sonst bei polymorphen monotropen Kristallarten nicht beobachtet worden ist, so wurde der Tetrachlorkohlenstoff nochmals untersucht.

Es stellte sich heraus, daß der Schmelzpunkt des früher untersuchten Präparates um 2^0 zu niedrig lag und daß das Präparat nicht chemisch homogen war; dementsprechend ist kaum zu zweifeln, daß der Druck der früher gegebenen zwei verschiedenen Schmelzkurven sich nur auf eine Kristallart in Berührung mit Lösungen verschiedener Konzentration und nicht auf verschiedene monotrope Kristallformen bezieht.

Die Existenz monotroper Kristallarten ist beim Tetrachlorkohlenstoff wohl als erwiesen zu betrachten. Denn die Photogramme E. Amagats der unter verschiedenen Drucken spontan gebildeten Kristalle zeigen verschiedene Formen und die Volumenänderungen bei der spontanen Kristallisation bestätigen die Bildung polymorpher Kristallarten. Aber bei der Bestimmung der Schmelzdruckkoordinaten wurde immer abwechselnd geschmolzen und kristallisiert, infolgedessen muß die weniger stabile Kristallart vom niedrigeren Schmelzpunkt bald fortschmelzen, und die nach diesem Verfahren bestimmten Schmelzkurven werden sich auf die stabilste Kristallart beziehen.

E. Amagats Koordinaten stimmen mit der neuen Schmelz-
ve bei — 20° und 0° ziemlich überein. Bei + 10° ist der
Amagat bestimmte Schmelzdruck um 180 kg und bei 20°
100 kg zu klein. Amagat hat nicht eigentliche Gleich-
wichtsdrucke bestimmt, sondern die Drucke notiert, bei denen
Kristalle bei Druckerniedrigung verschwanden, was durch ein
nsterchen beobachtet wurde; es können daher die von ihm an-
gebenen Temperaturen etwas zu hoch sein.

Tetrachlorkohlenstoff.

Menge 60,42 g. Schmelzintervall —22,90 bis —25,4.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	kg	Menge d. Geschm.	$p_{kor.}$	kg	Menge d. Geschm.	t	p kg, wenn die Hälfte geschmolzen	
— 22,96	1		4/8				— 23,0	1	
— 10,04	422	(10)	4/8	462	(30)	3/8	— 10,0	421	
0,00	681	(5)	3/8	685	(5)	2/8	0,0	677	256
10,12	995	(30)	3/8	1015	(20)	2/8	10,0	970	293
20,14	1295	(20)	2/8	1297	(15)	2/8	20,0	1250	280
30,07	1595	(20)	4/8	1617	(25)	3/8	30,0	1592	342
39,95	1980	(20)	5/8	1985	(20)	4/8	40,0	1987	395
49,91	2315	(30)	5/8	2355	(40)	4/8	50,0	2359	372
59,94	2664	(28)	6/8	2680	(20)	5/8	60,0	2689	339
69,88	3025	(50)	6/8	3035	(30)	5/8	70,0	3050	352

interpoliert für 0,5 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	— 23,0		
500	— 6,8	— 5,8	+ 1,0
1000	10,6	10,6	+ 0,0
1500	27,2	26,4	— 0,8
2000	40,2	41,2	+ 1,0
2500	54,4	55,4	+ 1,0
3000	68,8	68,9	+ 0,1

Durch eine besondere Verteilung der Fehler erscheint die Schmelzkurve als eine fast gerade, bei 20 — 30° etwas geknickte Linie; doch gibt der parabolische Ausdruck

$$t = -23{,}0 + 0{,}0350\,p - 0{,}00000147\,p^2$$

den Verlauf der Kurve mit Abweichungen, welche die möglichen Fehler nicht übertreffen, wieder.

Volumenänderungen beim Schmelzen und Kristallisieren.

	Bad-temper.	Anfangs- u. Enddruck	Kolbenverschiebungen beim Krist.	beim Schm.	Mittel	Δv pro 1 g
	0,0	700	2,78	2,60	2,69 cm	0,0265 ccm
II	0,0	700	2,22	2,21	2,21 „	0,0218 „
II	40,0	2020	2,08	1,53	1,78 „	0,0176 „
	40,0	2020	2,03	1,55		

Wahrscheinlich beziehen sich die mit II bezeichneten Volumenänderungen auf dieselbe Kristallart. Bei Kenntnis der kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärme konnte entschieden werden, welche der Volumenänderungen sich auf die stabilste Kristallart, deren Schmelzkurve bestimmt wurde, bezieht. Die Kolbenverschiebungen bei 40^0 differieren wegen Filtrationsverlustes durch den nicht gut schließenden Kolben ziemlich stark.

Äthylendibromid.

Dieser Stoff wurde schon früher (Wied. Ann. **68**, S. 573) untersucht. Der größte Teil des damals untersuchten Präparates kristallisierte bei 9,59^0 bei $p = 1$ kg (durch einen Druckfehler ist daraus 9,95^0 geworden). Da V. Regnault den Schmelzpunkt zu 9,53^0 angegeben hat, so wurde dieses Präparat für besonders rein gehalten. Infolgedessen wurde die damals gefundene Tatsache, daß man bei verschiedenen Mengen des Geschmolzenen zwei verschiedene Kurven, die sich voneinander zwischen 80—50^0 um 200 kg unterschieden, erhielt, durch spontane Bildung einer neuen Kristallart erklärt.

Späterhin stellte sich heraus, daß durch fraktionierte Destillation und Ausfrieren der Schmelzpunkt noch erhöht werden kann. Infolgedessen ist es viel wahrscheinlicher, daß jene Differenz in den Schmelzdrucken auf nicht genügende Homogenität des früher untersuchten Präparates zurückzuführen ist; hiermit stimmt auch die früher gefundene Abhängigkeit des Schmelzdruckes von der Menge des Geschmolzenen, die besonders an den Bestimmungen bei 80^0 deutlich ersichtlich ist, überein. Merkwürdig bleibt nur, daß zwischen 2000 bis 3000 kg die Schmelzkurve des früher untersuchten, weniger homogenen Präparates gegen 4^0 höher liegt als die des homogeneren; diese Tatsache ist nur verständlich, wenn in dem weniger homogenen Präparat eine Beimengung vorhanden ist, die mit den Kristallen des Äthylendibromids eine

ıte Lösung unter Erhöhung des Schmelzpunktes bildet; mit eigendem Druck könnte die Konzentration dieser Beimengung in en Kristallen wachsen, wodurch diese merkwürdige Abweichung erständlich würde.

Neu untersucht wurden zwei Präparate, das eine kristallisierte bei $p = 1$ kg zwischen 9,28° und 7,80°, das andere zwischen 9,97° und 9,74°. Die Differenzen der Schmelzdrucke beider Präparate, auf $^1/_2$ geschmolzen reduziert, sind ziemlich konstant. Für das zweite Präparat wurden die Volumenänderungen beim Schmelzen bestimmt. Es berechnet sich für die Schmelzwärmen zwischen 300—1500 kg der Wert 12,2 ± 0,3, während O. Pettersson 12,9 und J. Eykman 13,2 (Zeitschrift f. phys. Chemie **3**, S. 209) fanden.

Präparat I.

Menge 94,03 g. $p = 1$ kg. 9,28 – 7,80°.

$t_{kor.}$	Direkt bestimmt $p_{kor.}$		ge-schm.	$p_{kor.}$		ge-schm.	auf $^1/_2$ geschmolzen reduziert	Differenz Δp zwischen Präparat I u. II
15,12	317	(35)	$^1/_6$	282	(25)	$^1/_8$	235	40
25,12	702	(30)	$^1/_5$	682	(10)	$^1/_8$	662	57
34,96	1120	(32)	$^1/_8$	1084	(20)	$^1/_2$	1084	44
44,95	1570	(10)	$^1/_2$	1525	(10)	$^2/_3$	1570	78
54,96	2067	(15)	$^1/_2$	2040	(10)	$^2/_3$	2064	80
64,90	2560	(10)	$^1/_2$	2535	(10)	$^2/_3$	2560	35
74,90	3080	(10)	$^2/_3$	3052	(5)	$^5/_6$	3108	43

Präparat II.

Menge 73,258 g. $p = 1$ kg. 9,97 — 9,74°.

Direkt bestimmt für $^1/_2$ der Menge geschmolzen $t_{kor.}$	$p_{kor.}$		interpoliert t	p	Δp pro 10°	p	t	$t_{ber.}$
9,85	1		15,0	192		1	9,85	—
					411			
15,08	195	(15)	25,0	603		500	22,45	22,1
					437			
20,10	395	(10)	35,0	1040		1000	34,0	33,8
					455			
25,10	607	(20)	45,0	1495		1500	45,1	44,8
					493			
30,10	820	(10)	55,0	1988		2000	55,2	55,2
					540			
34,97	1040	(10)	65,0	2528		2500	64,5	65,1
					545			
44,94	1492	(15)	75,0	3073		3000	73,7	74,2
54,98	1987	(15)						
64,93	2525	(30)						
74,84	3065	(30)						

$$t = 9,85 + 0,0252\,p - 0,00000125\,p^2$$

Volumenänderungen.

Bad-temp.	Anfangs- u. End-druck	Kolbenverschiebungen beim Schmelzen	beim Kristallis.	Mittel	Δv pro 1 g	$\frac{dT}{dp}$	Schmelz-wärme
15,0	280	5,68	5,70	5,69	0,0462	0,0245	12,6
25,0	770	5,00	5,10	5,05	0,0408	0,0235	12,1
35,0	1090	4,55	4,58	4,56	0,0370	0,0225	11,8
45,0	1635	4,41	4,51	4,46	0,0362	0,0215	12,4
							12,1 ± 0,3

Blausäure.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
− 13,40	1	
+ 0,08	644	(2)
+ 8,80	1086	(4)
+ 20,18	1736	(2)
+ 30,19	2397	(10)
+ 40,21	3126	(7)
+ 50,90	3930	(8)

Interpoliert wurden:

$p_{kor.}$	$t_{kor.}$	Δt	$t_{ber.}$
0	− 13,40		
		10,5	
500	− 2,88		
		10,1	
1000	+ 7,18		7,00
		8,2	
1500	+ 15,4		
		7,8	
2000	+ 23,2		24,4
		7,2	
2500	+ 30,4		
		7,0	
3000	+ 37,4		38,9
		6,5	
3500	+ 43,9		
		6,2	
4000	+ 50,1		50,6

Die Schmelzkurve der Blausäure krümmt sich deutlich zur Druckachse. Die Werte $t_{ber.}$ ergeben sich aus der Formel

$$t = -13{,}4 + 0{,}02187\,p - 0{,}000001475\,p^2.$$

Der maximale Schmelzpunkt würde ungefähr bei 7400 kg und 81° liegen.

Die wasserfreie Blausäure besaß den Schmelzpunkt − 13,4°, dieses Präparat war also etwas reiner als das von Gautier[1]) dargestellte, welches den Schmelzpunkt — 14,0° hatte.

Die Blausäure wurde kristallisiert im gewöhnlichen Gefäß unter Quecksilberabschluß in den auf 0° abgekühlten Eisenzylinder gebracht und der Druck sofort gesteigert. Die Bestimmungen der Schmelzdrucke wurden in der Reihenfolge der Daten in der Tabelle ausgeführt. Nach der Bestimmung bei 50° wurde beabsichtigt, die Bestimmungen bei fallender Temperatur zu wiederholen, doch ging nach der Abkühlung auf 45° im Eisenzylinder eine Explosion vor sich, bei der der Druck über 5000 kg stieg, die Verschlußschraube aufgedreht wurde, und der Blausäuredampf stürmisch durch das Wasserbad entwich. Zum Glück brannte dicht über dem Bade eine zur Beleuchtung des Thermo-

[1]) A. Gautier, Ann. chim. et phys. (4) 17, S. 115, 1869.

meters dienende Gasflamme, an der sich das Blausäuregas entzündete und mit mannshoher Flamme verbrannte. Die spätere Untersuchung des Zylinderinhaltes ergab, daß ein großer Teil der Blausäure in den bekannten kohleartigen Stoff (Azulmsäure) übergegangen war, und daß Stücke des Glasgefäßes an der entstandenen Öffnung 1—3 mm tief ins Eisen des Zylinders gepreßt waren.

Nitrobenzol.

Menge 51,20 g.

Das untersuchte Präparat kristallisierte fast vollständig zwischen 5,72° und 5,62°.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschm.
5,67	1		2/3
10,12	196	(5)	2/3
20,13	632	(10)	2/3
30,05	1096	(10)	2/3
39,90	1579	(12)	2/3
49,94	2120	(10)	2/3
59,98	2660	(20)	2/3
39,97	1580	(10)	1/3
	1580	(10)	2/3
69,87	3215	(20)	1/5
	3210	(10)	2/5
	3205	(10)	4/5

Koordinaten für ganze Grade u. 2/3 der Menge geschmolzen

t	p kg	Δp f. 10°
5,67	1	
10,00	191	435
20,00	626	478
30,00	1094	490
40,00	1584	539
50,00	2123	538
60,00	2661	555
70,00	3216	

interpoliert für 2/3 geschm.

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	5,67		
500	17,2	17,67	+ 0,47
1000	28,0	27,95	— 0,05
1500	38,3	38,23	— 0,07
2000	47,7	47,91	+ 0,21
2500	56,9	57,03	+ 0,13
3000	66,0	65,97	— 0,03

$$t = 5,67 + 0,02344\,p - 0,00000116\,p^2$$

$p_{max.}$ 10100 kg, $t_{max.}$ bei 10000 kg 124°.

Volumenänderungen.

Bad-temp.	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen beim Schmelzen		Kolbenverschiebungen beim Kristallis.
15,12	577	6,60 cm	6,59 cm	6,91 cm
		6,58 „		7,13 „

Da beim Kristallisieren der Druck bis 1500 kg gehoben wurde und der Kolben nicht gut schloß, so sind die wahren Kolbenverschiebungen (ohne Filtrationsverluste) den Verschiebungen beim Schmelzen näher als den beim Kristallisieren.

Der Verschiebung 6,62 cm entspricht $\Delta v = 0{,}0747$ ccm pro 1 g, aus $dT/dp = 0{,}0225$ und T 288 folgt die Schmelzwärme $r = 22{,}4$ Kal. pro 1 g. Petterson fand bei $-9{,}2^{0}$ kalorimetrisch r zu 22,3, was bei 5^{0}, wenn $c_p' - c_p'' = 0{,}02$, 22,6 Kal. entsprechen würde. Jenes Δv bezieht sich auf 577 kg, würde man es auf den Schmelzdruck 400 reduzieren, so würde $\Delta v = 0{,}076$ ccm und r bei 400 kg gleich 22,6 g-Kal.

Das Nitrobenzol wurde schon früher (Wied. Ann. **66**, S. 491) untersucht, jenes Präparat war etwas unreiner, sein Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg lag um $0{,}5^{0}$ niedriger, und da damals die Menge des Geschmolzenen nicht bestimmt worden war, so beziehen sich jene Punkte nicht auf gleiche Mengen des Geschmolzenen. Jene Kurve liegt um $0{,}5^{0}$ bis 1^{0} niedriger als die jetzt bestimmte und ist aus jenem Grunde nicht so regelmäßig gekrümmt wie die neue Kurve.

Anilin.

Menge 42,10 g.

Das Anilin wurde aus einem käuflichen Präparat durch Ausfrieren gereinigt, bis etwa die letzten drei Viertel des gereinigten Präparates bei $-6{,}1^{0}$ schmolzen. Auch dieses Präparat ist noch nicht ganz homogen, da der Schmelzdruck etwas von der Menge des Geschmolzenen abhängt. Bei 0^{0} wurde von 500—3000 kg das Zustandsfeld nach Umwandlungen des kristallisierten Anilins abgesucht, solche wurden nicht gefunden.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	Menge des Geschm.
0,00	323 (20)	1/5
	310 (5)	1/3
10,13	849 (20)	1/2
20,14	1390 (25)	1/2
25,12	1718 (26)	1/4
	1670 (20)	1/2
30,11	1989 (18)	3/7
	1985 (10)	1/2
34,96	2295 (20)	1/2
89,98	2605 (20)	5/7
	2597 (15)	9/10

interpoliert für 0,5 geschm.

t	p	Δp pro 5^{0}
− 5,0	32	
0,0	297	265
10,0	842	275
20,0	1382	270
25,0	1663	281
30,0	1968	303
35,0	2295	327
40,0	2638	343

interpoliert für 0,5 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	
1	− 6,1		
500	3,7	3,8	+ 0,1
1000	12,9	13,1	+ 0,2
1500	22,1	21,9	− 0,2
2000	30,3	30,0	− 0,3
2500	38,2	37,7	− 0,5

$$t = -6{,}1 + 0{,}0203\,p - 0{,}000\,001\,12\,p^2$$

$$p_{max.} = 9080 \text{ kg}, \; t_{max.} = 87{,}2.$$

Acetophenon.

Menge 35,10 g.

Das Präparat kristallisierte zwischen 19,3—18,8°, reines Acetophenon schmilzt bei 20,5°.

Direkt bestimmte Koordinaten.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolz.
30,10	493	(20)	3/7
30,10	475	(35)	5/7
39,93	960	(35)	4/7
39,95	958	(40)	5/7
49,95	1445	(30)	5/7
49,94	1445	(30)	6/7
59,99	1979	(22)	5/7
60,01	1963	(23)	6/7
69,93	2552	(25)	3/7
69,92	2540	(30)	5/7
79,87	3130	(40)	5/7
79,86	3116	(23)	6/7

interpoliert für 5/7 geschmolzen

t	p	Δp
20,0	34	
30,0	470	436
40,0	961	491
50,0	1448	487
60,0	1977	529
70,0	2544	567
80,0	3138	594

interpoliert für 5/7 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	19,2		
500	30,5	30,6	− 0,1
1000	40,7	41,2	− 0,5
1500	50,9	51,0	− 0,1
2000	60,5	60,1	+ 0,4
2500	69,2	68,4	+ 0,8
3000	75,6	76,0	− 0,4

$$t = 19{,}2 + 0{,}0235\,p - 0{,}000\,001\,52\,p^2$$

$$p_{max.} \; 7730 \text{ kg}, \; t_{max.} \; 110{,}2^0.$$

Bei 40° und 0° wurde das Zustandsfeld des Kristallisierten nach weiteren Zustandsänderungen von 1 bis 3000 kg abgesucht, solche wurden nicht gefunden. Der Anschluß der parabolischen Formel an die gefundene Kurve ist nicht ganz genügend.

Benzophenon.

Das 5 mal aus Weingeist umkristallisierte Benzophenon hatte den Schmelzpunkt 48,11° beim Druck $p = 1$ kg. 31,5 g dieses Präparates wurden zur Bestimmung der Schmelzkurve in den Druckapparat gebracht.

Direkt bestimmte Koordinaten.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	Differ. der Enddrucke	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
48,11°	1		38,0
55,01	274	(7)	
60,00	456	(7)	38,6
65,01	657	(9)	
70,01	843	(10)	
74,99	1023	(9)	38,2
79,97	1236	(8)	
85,00	1436	(7)	41,4
90,01	1651	(12)	
95,02	1877	(15)	44,5
100,43	2110	(11)	
110,01	2587	(15)	49,2
119,91	3069	(15)	
129,92	3559	(22)	49,0

Die Formel

$$p = 36{,}45\,(t - 48{,}1) + 0{,}087\,(t - 48{,}1)^2$$

gibt die Schmelzdrucke mit einem mittleren Fehler von 10 kg, und die Formel

$$t = 48{,}11 + 0{,}02757\,p - 0{,}00000136\,p^2$$

gibt die Schmelztemperaturen mit einem mittleren Fehler von 0,27° wieder.

Volumenänderungen. 31,44 g Benzophenon.

$t_{kor.}$	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen b. Schmelzen cm	b. Kristallisieren cm	Δv unkor. ccm pro 1 g	Δv kor. ccm pro 1 g
55,02	313	4,47	4,49	0,0847	0,0853
65,00	698	4,20	4,22	0,0796	0,0802
75,00	1058	3,88	3,91	0,0738	0,0743
85,00	1498	3,77	3,80	0,0717	0,0726
95,02	1910	3,55	3,59	0,0675	0,0679

Die Volumenänderungen $\Delta v_{unkor.}$ beziehen sich auf Drucke, die gegen 40 kg größer sind als die Schmelzdrucke, die Werte $\Delta v_{kor.}$ auf Punkte der Schmelzkurve. Die Werte $\Delta v_{kor.}$ gibt die Formel

$$\Delta v = 0{,}0883 - 0{,}00044\,(t - 48{,}1)$$

wieder. Die dilatometrische Bestimmung von Δv bei $p = 1$ kg ergab Δv zu 0,0875 ccm pro 1 g, während sich aus diesen Bestimmungen 0,0883 ccm extrapoliert.

Mit Hilfe der Werte von Δv und dT/dp berechnen sich folgende Schmelzwärmen in g-cal. pro 1 g.

T	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$\frac{dp}{dT}$	$\frac{dT}{dp}$	r berechnet mit $\frac{\Delta p}{\Delta T}$	r berechnet mit $\frac{dp}{dT}$	r berechnet mit $\frac{dT}{dp}$
321,1	—	36,4	0,0276	—	24,1	23,8
328,0	35,2	37,6	0,0268	22,9	24,5	24,2
338,0	38,7	39,4	0,0258	24,3	24,8	24,4
348,0	39,4	41,1	0,0248	23,7	24,7	24,2
358,0	41,4	42,9	0,0237	24,9	25,8	25,4
368,0	44,5	44,6	0,0225	25,8	25,9	25,8

Die für $p = 1$ kg extrapolierte Schmelzwärme unterscheidet sich von der kalorimetrisch bestimmten (bei $p = 1$ kg 23,4 g-cal.) nur wenig.

Die Schmelzwärme des Benzophenons nimmt mit steigender Temperatur auf der Schmelzkurve um 0,2 Proz. pro 1° zu, während Δv um 0,5 Proz. pro 1° abnimmt.

Ameisensäure.

Menge 45,0 g.

Das Präparat schmolz zwischen + 7,60° bis + 7,80°. Berthelot (Bull. Soc. Chim. 1874) fand für die reinste Säure den Schmelzpunkt + 8,0°. Die Ameisensäure läßt sich längere Zeit bis — 7,0° unterkühlen, und kristallisiert auch bei 15° unter 1500 kg und bei 10° unter 1000 kg nicht im Verlauf einer halben Stunde, dagegen bei 0° und Drucksteigerung bis zu 1500 kg sofort.

Direkt bestimmt für die halbe Menge geschmolzen $t_{kor.}$	$p_{kor.}$	interpoliert t	p	Δp pro 5°	p	t	$t_{ber.}$	Δt
7,75	1	7,75	1		1	7,75		
10,02	173 (5)	10,00	171	408	500	14,0	13,9	— 0,1
15,04	582 (10)	15,00	579	431	1000	19,8	19,7	— 0,1
20,13	1021 (10)	20,00	1010	472	1500	25,1	25,1	0,0
25,10	1492 (15)	25,00	1482	523	2000	29,9	30,1	+ 0,2
30,09	2015 (10)	30,00	2005	565	2500	34,4	34,2	+ 0,2
34,96	2565 (10)	35,00	2570	575	3000	38,7	38,8	+ 0,1
39,95	3140 (20)	40,00	3145					

$$t = 7,75 + 0,01276p - 0,00000080p^2$$

$$p_{max.} = 8000 \text{ kg}, \quad t_{max.} = 59^0$$

O. Pettersson (Journ. f. prakt. Chem. **24**, S. 293, 1881) bestimmte das Δv bei 8° zu 0,1024 ccm und bei 0° zu 0,0990 ccm unter dem Druck $p = 1$ kg, und beim selben Druck die Schmelzwärme r bei $-6°$ zu 58,3 $\pm$ 0,4 g-Kal. Mit Hilfe der Annäherungsformel

$$\frac{r}{T} = c'_p - c''_p$$

ergibt sich r bei 8° zu 61,2 $\pm$ 1 g-Kal. pro 1 g. Mit diesen Werten für Δv und r würde sich dT/dp bei $p = 1$ kg zu 0,0109, also um 17 Proz. zu klein berechnen. Der Wert von O. Pettersson für Δv könnte sich vielleicht auf eine polymorphe Kristallart beziehen, die stabilste Form, auf welche die Schmelzwärme Pettersson's paßt, hat einen größeren Δv-Wert. Bei 15° und 743 kg Anfangs- und Enddruck wurde beim Kristallisieren die Kolbenverschiebung 8,82 cm und beim Schmelzen 8,49 cm gefunden. Aus dem Mittel 8,65 cm folgt Δv pro 1 g $= 0,1143$ ccm. Nimmt man für den Punkt der Schmelzkurve bei 15° und 580 kg $\Delta v = 0,115$ ccm und $dT/dp = 0,01183$ aus der Interpolationsformel, so folgt $r = 63,4 \pm 2$ g-Kal., ein Wert, der mit dem von Pettersson kalorimetrisch gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Palmitinsäure.

Menge 37,2 g.

Das Präparat kristallisierte von 61,2° bis 60,8°. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 62,0°. Der Schmelzdruck hängt nicht unerheblich von der Menge des Geschmolzenen ab, infolgedessen liegen die Punkte etwas unregelmäßig um eine Gerade verteilt. Bei 80,0° wurde gefunden für $^1/_8$ geschmolzen 945 (30), für $^3/_8$ geschmolzen 905 (30), für $^5/_8$ geschmolzen 840 (20) und für $^6/_8$ geschmolzen 825 (20).

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolz.
64,91	215	(15)	$^1/_4$
69,92	452	(30)	$^3/_8$
74,85	665	(27)	$^1/_2$
79,90	905	(30)	$^1/_2$
85,00	1136	(35)	$^1/_2$
90,02	1370	(20)	$^1/_2$
95,05	1625	(20)	$^5/_8$
99,55	1868	(20)	$^3/_4$

für $^1/_2$ geschmolzen interpoliert

t	p	Δp pro 5°
61,2	1	
		263
65,0	200	
		241
70,0	441	
		232
75,0	673	
		237
80,0	910	
		226
85,0	1136	
		233
90,0	1369	
		268
95,0	1637	
		283
100,0	1920	

Erucasäure.

Menge 39,8 g.

Das Präparat kristallisierte von 31,40° bis 31,15°. Der Schmelzdruck ist, wenn die Hälfte geschmolzen ist, bei weiterer Vermehrung des Geschmolzenen fast unabhängig von der Menge des Geschmolzenen.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolzenen
34,97	215	(25)	0,3
39,95	463	(20)	0,3
44,90	692	(20)	0,4
49,94	953	(25)	0,5
	938	(25)	0,7
54,92	1170	(20)	0,5
	1172	(20)	0,8
59,98	1485	(20)	0,5
	1470	(30)	0,9
65,00	1790	(30)	0,5
69,92	2105	(30)	0,5
74,85	2442	(35)	0,6
79,80	2770	(20)	0,7
85,00	3120	(40)	0,7

für $^1/_2$ geschmolzen interpoliert

t	p	Δp pro 5°
31,32	1	
35,0	201	271
40,0	450	249
45,0	690	240
50,0	956	266
55,0	1174	218
60,0	1486	312
65,0	1790	304
70,0	2110	320
75,0	2459	349
80,0	2798	339
85,0	3135	337

interpoliert für $^1/_2$ geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	31,3		
500	41,2	41,4	+ 0,2
1000	51,2	50,9	− 0,3
1500	60,5	60,0	− 0,5
2000	68,3	68,6	+ 0,3
2500	75,2	76,6	+ 1,4
3000	83,2	84,2	+ 1,0

$$t = 31,3 + 0,02064\,p - 0,00000100\,p^2$$

$$p_{max.} = 10\,320 \text{ kg}, \quad t_{max.} = 138°.$$

Laurinsäure.

Menge 30,2 g.

Das Präparat kristallisierte fast vollständig zwischen 42,65° und 42,45°. Der höchste Schmelzpunkt ist zu 43,6° angegeben. Der Schmelzdruck änderte sich nicht erheblich mit der Menge des Geschmolzenen. Die auf die halbe Menge geschmolzen reduzierten Schmelzdrucke wachsen ziemlich regelmäßig, wenn auch ein geringer Einfluß der Inhomogenität merklich ist.

Direkt bestimmte Koordinaten				interpoliert u. auf die halbe Menge geschmolz. reduziert		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolzenen	t	p	Δp pro 5°
44,95	130	(30)	0,4	42,5	1	
	148	(40)	0,3	45,0	114	226
49,92	350	(30)	0,4	50,0	335	221
55,00	582	(20)	0,5	55,0	582	247
59,95	812	(30)	0,5	60,0	814	232
64,95	1063	(25)	0,5	65,0	1065	251
69,92	1305	(20)	0,5	70,0	1309	244
74,85	1545	(30)	0,6	75,0	1553	244
79,90	1850	(40)	0,6	80,0	1855	302
85,05	2170	(20)	0,7	85,0	2144	289
90,00	2495	(30)	0,7	90,0	2475	331
94,90	2840	(30)	0,7	95,0	2826	351
99,70	3135	(30)	0,7	100,0	3135	309

Interpoliert für 0,5 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	42,5		
500	53,6	53,7	+ 0,1
1000	63,8	64,0	+ 0,2
1500	74,0	73,6	– 0,4
2000	82,5	82,5	0,0
2500	90,4	90,6	+ 0,2
3000	97,8	98,0	+ 0,2

$$t = 42{,}5 + 0{,}0230\,p - 0{,}000\,001\,50\,p^2$$

$$p_{max.} = 7660\ \text{kg}, \quad t_{max.} = 130{,}7^0.$$

Myristinsäure.

Menge 40,5 g.

Der größte Teil des Präparates kristallisierte bei 51,84 Aus den drei ersten Punkten der Kurve ergeben sich $d\,T\,/\,d$ Werte, die kleiner sind als die folgenden, was auf das Schneide einer Umwandlungskurve mit der Schmelzkurve bei gegen 60 deutet. Bei 50^0 wurde nach einer Umwandlungskurve gesuch welche bei 50^0 zwischen 170 und 280 kg zu verlaufen schein weitere Zustandsänderungen wurden bei 50^0 bis 3000 kg nicl gefunden.

Direkt bestimmte Koordinaten				auf 0,4 geschmolzen reduziert		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolzenen	t	p	Δp
54,94	195	(25)	0,15	51,84	1	
	175	(25)	0,3	55,0	159	250
60,00	403	(20)	0,33	60,0	393	244
64,95	609	(25)	0,37	65,0	611	218
69,87	822	(20)	0,37	70,0	828	217
74,95	1045	(30)	0,4	75,0	1048	220
79,85	1275	(10)	0,4	80,0	1282	234
85,00	1545	(20)	0,43	85,0	1545	263
90,00	1840	(30)	0,43	90,0	1840	295
94,98	2137	(35)	0,43	95,0	2138	298
100,0	2445	(30)	0,46	100,0	2445	307
	2437	(25)	0,56			

interpoliert für 0,4 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	51,8		
500	62,6	62,3	− 0,3
1000	74,0	74,0	0,0
1500	84,1	83,9	+ 0,2
2000	92,7	92,9	+ 0,2
2500	100,8	101,2	+ 0,4

$$t = 51{,}8 + 0{,}02375\,p - 0{,}000\,001\,60\,p^2$$

$$p_{max.} = 7420 \text{ kg}, \quad t_{max.} = 140^{\circ}.$$

Monochloressigsäure.

Es wurden zwei Präparate untersucht. Das erste Präparat kristallisierte zur Hälfte zwischen 61,8° und 60,9°, das zweite, aus dem ersten durch 3 malige fraktionierte Kristallisation gewonnen, kristallisierte zur Hälfte zwischen 62,1° und 61,95°. Für beide Präparate wurde der Schmelzdruck für gleiche Verteilung des Stoffes in beiden Phasen bestimmt; beim zweiten, reineren Präparat ändert sich der Schmelzdruck, wenn die Hälfte geschmolzen ist und die Menge des Geschmolzenen um $^1/_4$ der ganzen Menge geändert wird, um nur 20 kg.

Direkt bestimmte Koordinaten, ½ geschmolzen				interpoliert			
Präparat 1.		Präparat 2.					
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	t	p Präp. 1	p Präp. 2	Differenz
60,9	1	61,95	1	65,0	259	191	68
64,93	255 (25)	64,95	188 (10)	70,0	607	500	107
69,92	602 (20)	69,92	495 (10)	75,0	939	815	124
74,86	930 (30)	74,86	807 (20)	80,0	1273		
79,87	1264 (26)	84,90	1577 (15)	85,0	1631	1540	91
85,02	1632 (35)	90,00	1900 (10)	90,0	1984	1900	84
90,02	1985 (10)	95,00	2310 (20)	95,0	2422	2310	112
94,95	2420 (30)	100,00	2667 (15)	100,0	2767	2667	100
99,95	2765 (30)	105,07	3072 (15)				

	interpoliert			
p	t Präp. 1	t Präp. 2	Differenz	$t_{ber.}$
1	60,9	62,0	1,1	
500	68,4	70,0	1,6	70,0
1000	76,0	77,6	1,6	77,6
1500	83,4	84,4	1,0	85,2
2000	89,9	91,2	1,3	91,2
2500	96,3	97,6	1,3	97,9
3000	—	104,2	—	104,2

$$t = 62,0 + 0,0165\,p - 0,00000088\,p^2.$$

Die Schmelzkurven der beiden Präparate verlaufen innerhalb der Fehlergrenzen $\pm 0,5^0$ bezw. ± 35 kg einander parallel. Diese recht bedeutenden Fehler wurden hauptsächlich durch die Änderung der Konzentration der Beimengungen in der Schmelze beim Schmelzen oder Kristallisieren bedingt.

p-Kresol.

Menge 41,1 g.

Es wurden zwei Präparate untersucht, im ersten betrug die Temperatur, nachdem die Hälfte kristallisiert war, 32,0°, im zweiten 33,34°, während der höchste Schmelzpunkt in der Literatur zu 36° angegeben ist. Es folgen die Koordinaten der Schmelzkurve des zweiten Präparates; die Schmelzkurve des ersten Präparates verläuft der des zweiten fast parallel, aber 1—2° niedriger als jene. Bei 35° wurde zwischen 100 und 1000 kg und bei 0° und 10° zwischen 1—3000 kg keine Umwandlung gefunden. Die Schmelzkurve hat keine regelmäßige Krümmung, was von Fehlern, bedingt durch ungenügende Homogenität des Präparates, herrührt.

Direkt bestimmte Koordinaten				auf ½ geschm. reduz.		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge d. Geschm.	t	p	Δp für 5°
37,95	200	(10)	1/3	38,0	173	
	230	(10)	1/6	40,0	260	217
39,95	307	(15)	2/5	42,0	402	355
	357	(25)	1/3	50,0	776	233
41,96	400	(10)	1/2	55,0	992	216
	465	(20)	1/10	60,0	1225	233
49,92	772	(20)	1/2	65,0	1409	284
54,96	990	(6)	1/2	70,0	1614	205
59,98	1224	(20)	1/2	75,0	1868	254
64,96	1407	(25)	1/2	80,0	2121	253
69,92	1610	(10)	1/2	85,0	2452	331
74,87	1861	(30)	1/2	90,0	2724	272
	1806	(20)	2/3	95,0	2970	246
79,88	2115	(20)	1/2			
85,00	2412	(25)	3/5			
89,98	2662	(25)	4/5			
94,98	2872	(25)	5/6			
	2840	(10)	7/8			

interpoliert für ½ geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	Δt	p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	33,3			2000	77,5	76,4	− 1,1
500	44,4	44,6	+ 0,2	2500	86,2	86,4	+ 0,2
1000	55,3	55,5	+ 0,2	3000	95,4	96,0	+ 0,6
1500	66,8	66,1	− 0,7				

$t = 33{,}3 + 0{,}0228\,p - 0{,}63 \times 10^{-6} p^2$.

Diphenylamin.

Menge 50,08 g.

Bei der Kristallisation des geschmolzenen Präparates sank die Temperatur von 53,5 bis 53,2°. Der reine Stoff schmilzt bei 54,0°. Der Schmelzdruck hängt etwas von der Menge des Geschmolzenen ab.

Direkt bestimmte Koordinaten				reduziert auf die halbe Menge geschmolzen		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		Menge des Geschmolzenen	t	p	Δp pro 5°
53,4	1		1/2	53,4	1	
54,98	138	(10)	1/5	55,0	100	
60,00	325	(30)	1/5	60,0	292	174
	292	(15)	1/2	65,0	490	198
64,95	510	(10)	1/3	70,0	684	194
69,90	704	(15)	1/3	75,0	912	228
74,88	922	(15)	1/3	80,0	1120	208
79,93	1120	(15)	1/2	85,0	1350	230
85,01	1370	(20)	1/4	90,0	1564	214
90,03	1585	(20)	1/10	95,0	1830	266
	1565	(20)	1/2	100,0	2055	225
95,00	1845	(20)	1/4	105,0	2318	263
	1830	(20)	1/2	110,0	2590	272
100,00	2055	(10)	1/2	115,0	2870	280
105,05	2320	(30)	1/2			
110,10	2595	(30)	1/2			
115,00	2870	(20)	1/2			

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	53,4		
500	65,2	65,4	+ 0,2
1000	77,1	76,9	− 0,2
1500	88,4	87,9	− 0,5
2000	98,4	98,4	0,0
2500	108,3	108,4	+ 0,1
3000	117,4	117,9	+ 0,5

$$t = 53{,}4 + 0{,}0245\,p - 0{,}000\,001\,00\,p^2$$

Bei 40°, 20° und 10° wurde zwischen 1 und 3000 kg keine Zustandsänderung gefunden.

Die Volumenänderung beim Schmelzen ergibt sich aus folgendem.

Temperatur	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen beim Schmelzen	beim Kristallisieren	Mittel
60°	455	7,20	7,15	7,16 cm,
		7,16	7,15	

woraus Δv pro 1 g zu 0,0838 ccm folgt. Berechnet man mit diesem Wert von Δv, ohne ihn auf den Druck der Schmelzkurve zu reduzieren, die Schmelzwärme mit $dT/dp = 0{,}0239$, so folgt 26,6 cal. pro 1 g, während A. Bogojawlensky 26,2 cal. fand. Der von Battelli angegebene Wert 21,3 cal. ist zu klein.

Formanilid.

Menge 30,63 g.

Das Präparat kristallisierte zwischen 46,70 und 46,15°, der höchste früher angegebene Schmelzpunkt ist 46,0°. Bei 40° zwischen 1—3000 kg wurde keine Zustandsänderung gefunden.

Direkt bestimmte Koordinaten für die halbe Menge geschmolzen			interpoliert für ½ geschmolzen		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		t	p	Δp pro 5°
46,6	1		46,6	1	
49,94	155	(17)	50,0	159	232
54,96	442	(25)	55,0	444	285
59,98	690	(25)	60,0	691	247
64,98	994	(32)	65,0	995	304
69,92	1277	(25)	70,0	1282	287
74,90	1582	(25)	75,0	1588	306
79,90	1920	(20)	80,0	1926	338
85,02	2272	(25)	85,0	2271	345
90,00	2625	(30)	90,0	2625	354
95,00	2975	(20)	95,0	2975	350

p	t	$t_{ber.}$	Δt
1	46,6		
500	56,4	56,4	0,0
1000	65,4	65,4	0,0
1500	73,6	73,7	+ 0,1
2000	81,2	81,3	+ 0,1
2500	88,2	88,2	0,0
3000	95,2	94,4	− 0,8

$$t = 46{,}6 + 0{,}02023\,p - 0{,}000\,001\,43\,p^2$$

Urethan.

Menge 36,61 g.

Das Präparat kristallisierte zwischen 48,20 und 48,00°.

Direkt bestimmte Koordinaten für die halbe Menge geschmolzen			interpoliert					
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		t	p	$\frac{dT}{dp}$	p	t	$\varDelta t$ pro 500 kg
48,14	1		48,14	1		1	48,14	
50,94	265	(30)	50,00	180		500	53,3	5,2
54,96	674	(35)	54,00	574	0,01015	1000	57,8	4,5
60,00	1317	(45)	58,00	1020	0,00893	1500	60,9	3,1
61,97	1700	(60)	62,00	1620	0,00666	2000	63,8	2,9
64,93	2190	(60)	66,00	2380	0,00579	2500	66,5	2,7
66,94	2628	(32)	70,00	3100	0,00555	3000	69,1	2,6
68,92	2905	(60)						

Volumenänderungen beim Schmelzen.

Temperatur	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen beim Schmelzen	Kolbenverschiebungen beim Kristallisieren	$\varDelta v$ pro 1 g	$\frac{dT}{dp}$	Schmelzwärme berechnet g-Kal. pro 1 g
48,1		extrapoliert		0,0575	0,0105	40,6
51,0	310	3,31 3,28	3,37 3,33	0,0539	0,0103	39,4
55,0	720	2,95 2,80	— 2,83	0,0489	0,0089	41,7
60,0	1455	2,08 2,09	2,54 2,63	0,0378	0,0067	38,8
						40,5 ± 1 g-Kal.

Das Gleichgewicht zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze stellt sich sehr langsam ein, nach jeder Druckänderung wurde $^1/_2$ Stunde, also doppelt solange als gewöhnlich, gewartet und trotzdem sind die Differenzen der Enddrucke ungewöhnlich groß. Die Schmelzkurve verläuft sehr flach, indem sie sich von 1 bis 1500 kg stark krümmt, dann aber fast geradlinig ansteigt, dementsprechend versagt natürlich auch die parabolische Formel. Bei 45° wurde von 1—3000 kg nach einer weiteren Zustandsänderung des Kristallisierten gesucht, eine solche wurde nicht gefunden.

Die berechnete Schmelzwärme ist von 1—1500 kg bis auf die Fehlergrenzen 3 Proz. auf der Schmelzkurve konstant, trotzdem

sich Δv und dT/dp recht erheblich ändern. Durch Bestimmung einer größeren Anzahl von Punkten wären die dT/dp-Werte sicherer geworden und dadurch auch die Fehler der Schmelzwärmen kleiner. Das Mittel aus den Schmelzwärmen 40,5 g-Kal. stimmt mit dem von Eykman (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 517, 1889) erhaltenen Werten (aus der Differenz der Lösungswärmen des flüssigen und kristallisierten Urethans 40,8 g-Kal.) und dem aus der Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechneten Werte (41,0 g-Kal.) überein.

Würden die Volumenänderungen Δv auf der Schmelzkurve auch weiterhin proportional dem wachsenden Druck abnehmen, so wäre zu erwarten, daß Δv bei 4000 kg durch den Nullwert ginge; doch die geringe Krümmung der Schmelzkurve zwischen 1500 und 3000 kg, sowie der Umstand, daß die Schmelzkurve bis 85°, also über die Temperatur 75°, welche dem Druck 4000 kg ($\Delta v = 0$) entspricht, verfolgt worden ist (S. 98), sprechen dafür, daß Δv über 1500 kg weniger schnell abnimmt als unter 1500 kg.

p-Toluidin.

Menge 31,58 g.

Das Präparat kristallisierte bei 43,3°; es findet sich auch der Schmelzpunkt zu 45,0° angegeben. Bei 50° differierten die Schmelzdrucke für $^1/_4$ und $^1/_2$ geschmolzen nur um 5 kg.

Direkt bestimmte Koordinaten für $^1/_2$ geschmolzen			interpoliert			interpoliert			
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		t	p	Δp pro 5°	p	t	$t_{ber.}$	Δt
49,94	275	(10)	43,3	1		1	43,3		
54,94	472	(15)	50,0	277	206	500	55,8	55,9	+ 0,1
59,98	674	(15)	55,0	474	197	1000	67,7	67,8	+ 0,1
64,93	887	(15)	60,0	675	201	1500	79,3	79,2	− 0,1
69,92	1084	(20)	65,0	890	215	2000	89,4	89,7	+ 0,3
74,90	1305	(20)	70,0	1087	197	2500	98,8	99,6	− 0,8
79,80	1525	(20)	75,0	1310	223	3000	108,4	108,9	+ 0,5
85,00	1772	(25)	80,0	1534	224				
90,00	2055	(10)	85,0	1772	238				
95,00	2330	(30)	90,0	2055	283				
99,80	2570	(20)	95,0	2330	275				
105,10	2815	(20)	100,0	2580	250				
110,00	3070	(20)	105,0	2810	230				
			110,0	3070	260				

$t = 43{,}3 + 0{,}0259\,p - 0{,}000\,001\,35\,p^2$

$p_{max.} = 10\,000$ kg

Die Volumenänderung bei der Schmelzung ergab sich bei 55° und 575 kg zu $\Delta v = 0{,}115 \pm 0{,}002$ ccm pro 1 g. Aus $dT / dp = 0{,}0246$ folgt für die Schmelzwärme 35,6 g-Kal. pro 1 g. O. Pettersson fand bei 28,4° 35,8 g-Kal., woraus nach Reduktion auf 43° 37,3 g-Kal. folgt.

Trimethylkarbinol.

Dieser Stoff wurde schon früher (Wied. Ann. **68**, S. 629) untersucht, doch jenes Präparat, ein käufliches, kristallisierte bei bedeutend niedriger Temperatur (beginnend bei 20,2°) als die jetzt untersuchten, gereinigten Präparate. Dementsprechend hängt der Schmelzdruck des früher untersuchten Präparates von der Menge des Geschmolzenen ab, und da damals nicht auf die Menge des Geschmolzenen geachtet worden war, so beziehen sich die früher gefundenen Gleichgewichtspunkte nicht auf dieselbe Menge des Geschmolzenen. Die Verbindung der damals gefundenen Gleichgewichtspunkte durch Kurven führte zu einem Tripelpunkte bei 60° und 1800 kg. Die Wiederholung der Koordinatenbestimmung zeigte, daß dieser Tripelpunkt nicht existiert, und daß auf dem Zustandsfelde bis 3000 kg außer der Kristallisation keine weitere Zustandsänderung eintritt. Dieser Fall demonstriert die Schwierigkeiten und Gefahren der Koordinatenbestimmung chemisch nicht homogener Stoffe und zeigt, wie wichtig es ist, über die Menge des Geschmolzenen während der Bestimmungen orientiert zu sein.

Der Schmelzpunkt des ganz reinen Präparates liegt wahrscheinlich einige 0,1° höher als 25,0°, so daß die Schmelzkurve eines solchen Präparates bei Temperaturen, die um einige 0,1° höher sind als die des Präparates *B*, verläuft.

Trimethylkarbinol.

Präparat A. Menge 27,61 g. Die erste Hälfte kristallisierte zwischen 24,59° und 24,49°.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge d. Geschm.	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge d. Geschm.
30,09	173	(10)	4/8	50,05	1151	(35)	1/8
40,04	689	(23)	1/16		1163	(30)	1/8
	675	(36)	1/8		901	(15)	3/8
	580	(32)	3/8	60,00	1310	(40)	1/8
	472	(10)	5/8		1193	(38)	3/8

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge d. Geschm.	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge d. Geschm.
65,03	1411	(12)	$^3/_8$	79,94	2400	(40)	$^1/_{16}$
70,00	1734	(40)	$^2/_8$		2268	(20)	$^1/_8$
	1737	(27)	$^2/_8$		2180	(38)	$^3/_8$
	1696	(42)	$^4/_8$	84,82	2520	(30)	$^5/_8$
	1675	(40)	$^4/_8$	90,00	2825	(20)	$^3/_8$

Bei 0° von 1 bis 3000 kg
40 „ 1000 „ 3000 „
60 „ 1500 „ 3000 „
70 „ 1800 „ 3000 „
} wurde keine Zustandsänderung gefunden.

Koordinaten, wenn die halbe Menge geschmolzen ist.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	„Kor.“[1]
24,49	1	0
30,00	173	0
40,00	525	54
50,00	820	80
60,00	1135	58
65,00	1360	51
70,00	1675	0
80,00	2130	54
85,00	2540	20
90,00	2805	20

interpoliert für 0,5 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	
1	24,5		
500	40,4	40,6	+ 0,2
1000	55,0	54,8	− 0,2
1500	68,4	67,1	− 1,3
2000	77,6	77,7	+ 0,1
2500	85,0	86,3	+ 1,3
3000	92,0	93,0	+ 1,0

$t = 24,5 + 0,03400\,p - 0,000\,003\,72\,p^2$

$p_{max.} = 4570$ kg, $t_{max.}$ 102,2°.

Präparat B. Menge 44,99 g. Von 25,01° bis 24,78° kristallisierte fa die Gesamtmenge.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge des Geschmolzenen.
24,86	1		0,5
30,00	158	(20)	0,4
39,95	467	(15)	0,5
49,94	809	(15)	0,5
59,99	1180	(10)	0,6
69,87	1595	(20)	0,5
79,85	2135	(20)	0,6
90,00	2775	(10)	0,7
	2758	(7)	0,8

[1]) Unter „Kor.“ sind die Korrektionen verzeichnet, welche zu de direkt bestimmten Schmelzdrucken addiert werden müssen, um aus diese den Schmelzdruck für die halbe Menge geschmolzen zu erhalten.

0,5 geschmolzen

t	p kg	Δp	$\frac{dT}{dp}$
30,0	158		
40,0	469	311	0,0338
50,0	811	342	0,0307
60,0	1180	369	0,0281
70,0	1600	420	0,0253
80,0	2144	544	0,0207
90,0	2758	614	0,0173

interpoliert für 0,5 geschmolzen

p	t	$t_{ber.}$	
1	24,9		
500	43,6	41,1	− 2,5
1000	56,0	55,5	− 0,5
1500	68,0	68,0	0,0
2000	77,6	78,7	+ 1,1
2500	86,0	87,5	+ 1,5
3000	93,2	94,5	+ 1,3

$t = 24,9 + 0,03436\,p - 0,00000372\,p^2$

$p_{max.} = 4620$ kg, $t_{max.}$ 104,5°.

Volumenänderungen.

Trimethylcarbinol, Präparat B, Menge 44,99 g.

ad- np.	Anfangs- und Enddruck	Kolbenverschiebungen bei der Schmelz.	Kolbenverschiebungen bei der Kristallis.	Mittel	$\Delta\Delta v$ für 100 kg	Δv für die Schm.-kurve	r g-Kal. m. $\frac{dT}{dp}$ aus d. Interpolationsform.	r g-Kal. m. $\frac{dT}{dp}$ aus der Tabelle
),0	270	5,98	5,85	5,91	0,0034	0,0818	17,1	16,9
),0	577	5,17	5,09	5,13	0,0026	0,0707	16,8	16,6
0,0	882	4,53	4,58	4,55	0,0019	0,0614	16,4	16,1
0,0	1275	4,00	3,96	3,98	0,0014	0,0540	16,5	16,0
0,0	1775	3,45	3,47	3,46	0,0012	0,0467	21,0	16,1
							17,6 ± 1,4	16,3 ± 0,3

Dimethyläthylkarbinol.

Der Schmelzpunkt des Dimethyläthylkarbinols ist von Wyschnegradsky (Beilsteins Handb.) zu −12,0° angegeben. Aus kleineren Mengen des Stoffes wurden Fraktionen mit dem Schmelzpunkte −10,3° und −9,5° gewonnen, für welche die Schmelzkurven und die Volumenänderungen bestimmt wurden. Doch war die Abnahme der Volumenänderungen auf der Schmelzkurve größer, als der Krümmung der Kurve bei konstanter Schmelzwärme entspricht. Diese zu schnelle Abnahme der Volumenänderungen mit steigender Temperatur konnte nur daher rühren, daß mit dem Drucke wachsende Mengen sich der Kristallisation bezw. Schmelzung entzogen hatten, wie es bei einem Gehalt des Präparates an Beimengungen eintreten muß, wenn der Anfangs- und Enddruck bei der Bestimmung von Δv in gleichen Abständen von der Schmelzkurve erhalten wird. Deshalb wurde eine größere Menge eines käuflichen Präparates der Fraktionierung unterworfen und nach 5 maliger Fraktionierung der Schmelzpunkt −8,45°

und der Siedepunkt 103,0° (760 mm) erreicht. Nach weiterer 3 maliger Fraktionierung änderten sich diese Konstanten nicht mehr, und nach fraktionierter Kristallisation hatten die einzelnen Fraktionen denselben Schmelzpunkt $-8,45^0$. Da die Anfangs- und Enddrucke bei der Bestimmung der Δv-Werte höchstens um 50 kg größer sind als die Schmelzdrucke, und da die Unterschiede der Kompressibilitäten des Stoffes in flüssigem und kristallisiertem Zustande aller Wahrscheinlichkeit nach bedeutend kleiner sind als beim Naphtalin, so können die direkt bestimmten Δv-Werte ohne weitere Korrektion auf die entsprechenden Punkte der Schmelzkurve übertragen werden. Da der reine Stoff sich bei verschiedenen Drucken nicht um mehr als 1° unterkühlen ließ, so mußten die Anfangs- und Enddrucke so nahe der Schmelzkurve gewählt werden.

Die Koordinaten der Schmelzkurve gibt die Formel

$$t = -8,45 + 0,02205\,p - 0,000\,002\,60\,p^2 \tag{1}$$

mit einer höchsten Abweichung von 0,5°. Die Volumenänderungen werden durch die Formel

$$\Delta v = 0,0455 - 0,000\,850\,(t + 8,5)$$

mit einer Abweichung von höchstens 6 Proz. dargestellt. Schließlich findet man in der letzten Tabelle die graphisch gefundenen dT/dp-Werte und die mit ihrer Hilfe berechneten Schmelzwärmen r (graphisch), ferner die mittelst der Formel (1) berechneten Schmelzwärmen r 1) und unter $\Delta T/\Delta p$ die Differenzen der direkt bestimmten Schmelzkurvenabszissen, Δp, von 10 zu 10°, dividiert in $\Delta T = 10^0$, nebst den diesen Quotienten entsprechenden Schmelzkurven unter r 2). Die Schmelzwärme des Präparates vom Schmelzpunkt $-9,5^0$ wurde von A. Bogojawlensky beim Druck $p = 1$ kg kalorimetrisch zu 12,6 ± 0,7 g-Kal. bestimmt.

Direkt bestimmte Koordinaten der Schmelzkurve

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
− 8,45°	1		− 9,50°	1	
− 5,00	180	(20)	+ 5,02	740	(34)
0,00	410	(20)	10,04	1110	(33)
5,00	660	(17)	15,04	1490	(35)
10,60	893	(15)	20,05	1925	(50)
15,00	1267	(15)	25,03	2435	(26)
20,00	1595	(40)	30,00	3234	(39)
25,00	2020	(30)			
30,00	2490	(36)			
35,00	3178	(12)			
38,00	3880	(50)			

Volumenänderungen.

Dimethyläthylcarbinol, Menge 33,32 g. Schmelzpunkt − 8,45°.

Bad-temp. kor.	Anfangs- und Enddruck kor. kg	Kolbenverschiebungen bei der Schmelz. ΔS_s mm	bei der Kristallis. ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$	Δv ccm
− 5,00°	215	22,4	22,6	22,6	0,0403
0,00	435	21,8	22,0	21,9	0,0391
+ 5,00	695	20,0	20,2	20,1	0,0359
10,00	935	17,3	17,1	17,2	0,0307
15,00	1315	13,7 13,4	13,5 13,6	13,65	0,0243
20,00	1635	12,3	12,5	13,4	0,0211
25,00	2055	10,4	10,1	10,2	0,0182
30,00	2515	7,9	8,2	8,05	0,0144

Schmelzwärmen.

t	$\left(\frac{dT}{dp}\right)$ graphisch	r graphisch	r 1)	r 2)	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
− 5,0°	0,0208	12,1	11,9	—	—
0,0	0,0206	12,0	12,4	11,9	0,0208
5,0	0,0198	11,7	12,1	11,3	0,0207
10,0	0,0168	12,0	11,6	12,2	0,0165
15,0	0,0140	11,6	10,5	11,5	0,0142
20,0	0,0128	11,2	10,4	10,8	0,0133
25,0	0,0110	11,5	10,8	11,4	0,0112
30,0	0,0088	11,5	11,0	11,7	0,0086
		11,7 ± 0,25	11,3 ± 0,66	11,5 ± 0,3	

Natrium.

Menge 29 g.

Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht. Die Koordinaten der Schmelzkurve des Präparates vom Schmelzpunkt 97,80° bei $p = 1$ kg sind schon früher (Wied. Ann. **68**, S. 636) publiziert worden. Das neu untersuchte Präparat war etwas unreiner, sein Schmelzpunkt 97,4° bei $p = 1$. Die Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke wurde wie beim Kalium ausgeführt, nur wurde, nachdem der Druck durch Schmelzung um gegen 60 kg gestiegen war, der Druck um 200 kg gesteigert. Da das Verhältnis $\Delta v / R$ beim Natrium nur ungefähr die Hälfte dieses Wertes beim Kalium beträgt, so war die Geschwindigkeit, mit der der Druck zum Gleichgewichtsdruck strebt, beim Natrium nur halb so groß, wie beim Kalium.

Die Richtung der Schmelzkurve stimmt mit der berechneten Richtung überein. Mit der Schmelzwärme 31,7 g-cal. pro 1 g. (Joannis) und $\Delta v = 0{,}029$ ccm pro 1 g (E. Hagen) ergibt sich dT/dp zu 0,079 oder dp/dT zu 126 kg pro 1°, während dp/dT im Mittel zu 134 und 131 kg pro 1° gefunden wurde.

Direkt bestimmte Koordinaten:

$t_{kor.}$	p_{kor} kg	
97,4	1	
100,0	335 (200)	
105,0	922 (155)	935 (40)
110,0	1700 (148)	
115,0	2382 (115)	
118,9	2827 (145)	

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
97,8	1	
101,5	378 (59)	102
110,4	1542 (124)	131
120,3	2840 (88)	132

interpoliert

t	p	Δp pro 5°	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$
100,0	335		
105,0	922	587	119
110,0	1700	778	156
115,0	2380	680	136
120,0	3000	620	124
		Mittel	134

interpoliert

p	t	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
1	97,4	
1000	105,6	0,0082
2000	112,6	0,0070
3000	119,9	0,0073

Es wäre zu erwarten, daß die Schmelzdrucke des Präparates, welches bei 97,8° schmolz, um 50 kg kleiner wären als die des Präparates, das bei 97,4° schmolz, in der Tat sind aber jene Drucke um Δp kleiner (folgende Tabelle), doch liegen die Differenzen von 50 und 150 kg noch innerhalb der möglichen Fehlergrenzen, die beim Natrium ganz besonders groß sind.

Präparat vom Schmelzpunkt

97,8° bei $p = 1$		97,4° bei $p = 1$	
t	p	p	Δp
100	228	335	107
110	1490	1700	210
120	2800	3000	200

Schließlich wurden noch folgende Bestimmungen der Volumenänderungen beim Schmelzen ausgeführt:

Badtemperatur	Anfangs- u. Enddruck	Kolbenverschiebungen in cm beim Schmelzen	beim Kristallisieren	Mittel	Δv pro 1 g ± 20 Proz.
100,0°	460	0,86	1,30	1,08	0,027
104,0°	990	0,95	1,19	1,05	0,026
—	—	0,95	1,12		
110,0°	1890	0,63	1,12	0,87	0,022

Die Abnahme von Δv auf der Schmelzkurve mit steigendem Druck ist sehr gering, beim Druck von gegen 8000 kg würde Δv, geradliniger Extrapolation nach zu urteilen, durch den Nullwert gehen.

Kalium.

Menge 25 g.

Das Thermometer zeigte bei der Kristallisation des geschmolzenen Kaliums die Temperatur 59,5° an. Das Präparat war also nicht chemisch homogen, da R. Bunsen den Beginn der Kristallisation bei 62,5° beobachtet hat. Hierdurch und durch den kleinen Wert des Verhältnisses $\Delta v / R$ sind die Differenzen der Enddrucke ungewöhnlich groß und die Geschwindigkeit, mit welcher der Druck zum Gleichgewichtsdruck strebt, ungewöhnlich klein. Aus diesem Grunde wurde bei der Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke etwas anders als sonst verfahren. War bei gegebener Badtemperatur alles Kalium kristallisiert, so wurde der Druck um je 100 kg erniedrigt, bis ein stärkeres Zurücksteigen des Druckes um 60 kg in einer halben Stunde den Eintritt der Schmelzung anzeigte, darauf wurde der Druck gewöhnlich um 100 kg gesteigert und nach einer halben Stunde der Enddruck abgelesen. Das Kalium befand sich im Stahlzylinder im Glasrohr unter Bakuer Maschinenöl. Bei 65° wurde zwischen 500 und 3000 kg keine Zustandsänderung des kristallisierten Kaliums gefunden.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg			
59,5	1			
62,00	168	(80)		
65,05	470	(130)		
69,92	744	(65)	800	(158)
74,90	990	(60)		
79,85	1455	(60)	1441	(72)
84,95	1858	(75)		
85,00	1840	(70)		
90,00	2380	(130)		
95,03	2840	(70)		

interpoliert

t	p	Δ_p pro 10°
60,0	40	
		720
70,0	760	
		710
80,0	1470	
		880
90,0	2350	
		990
100,0	3340	

interpoliert

p	t	Δt pro 500 kg	$t_{ber.}$
1	59,5		
		6,8	
500	66,3		
		7,0	
1000	73,3		73,4
		7,1	
1500	80,4		
		6,1	
2000	86,5		85,9
		5,1	
2500	91,6		
		5,1	
3000	96,7		97,0

$$t = 59,5 + 0,0146\,p - 0,0000007\,p^2$$

$p_{max.}$ 10000 kg, $t_{max.}$ 136°.

Mit $\Delta v = 0,029$ ccm pro 1 g (E. Hagen) und $r = 15,7$ g-cal pro 1 g (Joannis) ergibt sich dT/dp zu 0,0143 pro 1 kg; gefunden wurde 0,0146.

Quecksilber.

Die folgenden Koordinaten der Schmelzkurve des Quecksilbers sind recht unsicher, weil die Badtemperaturen nicht genügend reguliert werden konnten. Die Bestimmungen I wurden mit 80 ccm Quecksilber in einem Bade aus $CaCl_2$ 6 aq und Schnee ausgeführt. Als druckübertragende Flüssigkeit diente eine Mischung von $^1/_3$ Maschinenöl und $^2/_3$ Petroleum, die Einstellungen des Schmelzdruckes erfolgten von beiden Seiten aus. Ferner wurden 30 ccm Quecksilber im Stahlzylinder in einem Ätherkohlensäurebad gekühlt und bei langsam steigender Badtemperatur der Druck und die Temperatur notiert, bei denen das schnelle Ansteigen des Druckes wegen beginnender Schmelzung eintrat. Bei diesen Bestimmungen II war Toluol die druckübertragende Flüssigkeit.

	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	Δ_p pro 1°
I	− 27,5	2061 (30)	
	− 27,2	2138 (5)	
II	− 35,5	1000	
			150
	− 32,0	1510	
			202
	− 29,0	2115	
			160
	− 24,8	2785	

Nach Vicentini und Omodei liegt der Schmelzpunkt des Quecksilbers bei − 38,85°, Δv ist gleich 0,00260 ccm pro 1 g und r ist nach Person 2,82 cal, woraus sich dp/dT zu 197 kg pro 1° ergibt, während aus dem ersten Versuche dp/dT zu 185 kg und aus dem zweiten zu 167 kg pro 1° im Mittel folgt.

Phosphor.

Der Phosphor wurde seiner ungewöhnlich kleinen Schmelzwärme wegen untersucht. Das untersuchte Präparat war käuflicher Phosphor, der ohne erheblichen Erfolg durch Schütteln mit saurer Chromsäurelösung zu reinigen versucht wurde. Der höchste Schmelzpunkt, also der des reinsten Phosphors, ist zu 44,4° von Pisati angegeben worden. Durch die Beimengungen des unter-

suchten Präparates sind bei Enddrucken, die nahe an der Schmelzkurve liegen, die Volumenänderungen etwas zu klein ausgefallen, und auch der Verlauf der Schmelzkurve konnte dadurch nicht so sicher wie bei reinen Stoffen bestimmt werden, obwohl bei diesen Bestimmungen so manipuliert wurde, daß fast die ganze Menge des Phosphors flüssig war.

Volumenänderungen.

67,19 g Phosphor. Schmelzpunkt 43,93°.

Bad-temp. kor.	Anfangs- und Enddruck kg kor.	Kolbenverschiebungen bei der Schmelzung ΔS_s mm	bei der Kristallisation ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$
50,03°	275	21,0	—	21,05
50,03	275	—	21,1	—
69,98	975	19,8	—	19,85
69,98	975	—	19,9	—
90,21	1875	17,7	—	17,85
90,21	1875	—	18,0	—
100,18	2275	16,8	—	16,7
100,18	2275	—	16,6	—

Da die Differenz der Kompressibilitäten des flüssigen und kristallisierten Phosphors aller Wahrscheinlichkeit nach ungefähr 7 mal kleiner ist als beim Naphtalin, so können die für die Anfangs- und Enddrucke geltenden Δv-Werte ohne weitere Korrektion auf die gleichen Temperaturen der Schmelzkurve übertragen werden.

Ferner wurden folgende Koordinaten der Schmelzkurve bestimmt. Die Formel

$$t = 43,93 + 0,0275 p - 0,000\,000\,50 p^2$$

gibt bis zum Druck von 2000 kg diese Koordinaten mit einer Abweichung von höchstens 0,2 Proz. wieder; bei höheren Drucken krümmt sich die Kurve stärker zur Druckachse, als unterhalb 2000 kg.

Direkt bestimmte Koordinaten:

$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg	Δp pro 10°
43,93	1	
50,13	223 (7)	360
60,10	583 (10)	379
70,09	962 (8)	381
80,08	1343 (10)	373
90,11	1716 (8)	430
100,55	2166 (12)	

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	Δp pro 10°
100,00	2150 (10)	488
104,97	2432 (5)	
110,05	2640 (10)	
114,98	2857 (25)	

Schließlich findet man in folgender Tabelle die berechneten Schmelzwärmen, deren Mittel sich von den kalorimetrisch bei $p = 1$ kg bestimmten Schmelzwärmen Peterssons und Persons (5,05 und 5,03 g-Kal.) um 3 Proz. unterscheidet. Die Δv-Werte gibt die Formel

$$\Delta v = 0{,}01908 - 0{,}000077\,(t - 43{,}9)$$

mit einer höchsten Abweichung von 3 Proz. wieder. Der für den Schmelzpunkt extrapolierte Δv-Wert 0,0191 ccm stimmt mit dem von H. Kopp zu 0,0190 und von A. Leduc zu 0,0191 ccm bestimmten überein.

t	Schmelzdruck	Δv ccm	r_p g-Kal.
50,03°	220	0,01862	4,94
69,98	959	0,01756	5,28
90,21	1720	0,01579	5,26
100,18	2155	0,01478	5,19
			5,17 ± 0,11

Orthophosphorsäure.

Menge 78,3 g.

Das Präparat kristallisierte von 38,7° bis 38,0°. J. Thomsen fand den Schmelzpunkt zu 38,6° und C. Berthelot zu 40,7°. Entsprechend der ungenügenden Homogenität, sowie dem flachen Verlauf der Schmelzkurve sind die Differenzen der Enddrucke erheblich und infolgedessen auch die Abweichung vom geradlinigen Verlauf nicht unerheblich.

Bei 20° wurde zwischen 1—3000 kg keine weitere Zustandsänderung gefunden.

Direkt bestimmte Koordinaten für $^1/_2$ geschmolzen		$t = 38{,}0 + 0{,}008\,00\,p$ $^1/_2$ geschmolzen			
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	t	p	Δp pro 5°	$t_{ber.}$
38,3	1	38,3	1		—
				770	
40,93	410 (40)	41,0	418		41,3
				680	
44,98	960 (50)	45,0	963		45,7
				544	
49,94	1500 (65)	50,0	1507		50,0
				533	
54,93	2032 (25)	55,0	2040		54,3
				658	
59,98	2695 (50)	60,0	2698		59,6

Chlorcalciumhydrat mit $6 H_2O$.

Da sich die Kristalle des Chlorcalciumhydrats bei 0° gebildet hatten und denselben noch etwas Mutterlauge anhaftete, so entspricht dem Schmelzpunkt 29,7° nach B. Roozeboom[1]) die Zusammensetzung $CaCl_2 + 6{,}35\ H_2O$. Durch diesen Umstand kommt ein neuer Fehler zu den gewöhnlichen hinzu. Der Schmelzpunkt wird etwas von dem Mengenverhältnis der Kristalle und der Flüssigkeit beeinflußt. Es wurde so manipuliert, daß dieses Verhältnis annähernd konstant blieb. Die Krümmung der Schmelzkurve ist sehr gering. $t_{\text{ber.}}$ ergibt sich aus der Formel

$$t = 29{,}7 + 0{,}01163\,p - 0{,}0000006\,p^2.$$

Der maximale Schmelzpunkt würde bei ca. $p = 10000$ kg und $t = 86^0$ zu suchen sein.

Direkt bestimmte Koordinaten

$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg
29,70	1
35,27	543 (11)
40,17	1003 (2)
45,16	1466 (4)
50,15	1953 (7)
55,21	2478 (0)
60,22	3030 (4)

Interpoliert wurden

p	t	Δ	$t_{\text{ber.}}$
1	29,70		
		5,07	
500	35,76		
		5,82	
1000	40,08		40,7
		5,32	
1500	45,40		
		5,16	
2000	50,56		50,56
		4,85	
2500	55,41		
		4,55	
3000	59,96		59,2

Spaltungskurve des Strontiumchlorids mit $6 H_2O$.

Es ist bekannt, daß gewisse Salzhydrate beim Erwärmen feucht werden und bei der Abkühlung sich wieder in das ursprüngliche Hydrat zurückverwandeln. Dieses Feuchtwerden beruht auf einer Spaltung des höheren Hydrats in ein niedrigeres bezw. in wasserfreies Salz und gesättigte Lösung. Bei der Temperatur des Gleichgewichtes, dem Spaltungspunkt, sind drei Phasen, zwei Kristallarten und die gesättigte Lösung, miteinander im Gleichgewicht. Infolgedessen muß, da das System aus zwei Stoffen aufgebaut ist, die Zersetzungstemperatur, solange die drei Phasen vorhanden sind, eine Funktion des Druckes allein sein.

Verschwindet mit steigender Temperatur das höhere Hydrat und bildet sich an seiner Stelle ein niederes Hydrat, so kann es

[1]) B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, S. 42, 1889.

zur Bildung von Tripelpunkten, in denen drei Salzhydrate m ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht sind, kommen; i einem solchen Tripelpunkt treffen sich drei Spaltungskurven, au jeder derselben sind je zwei Hydrate mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht.

Verschwindet aber das höhere Hydrat, ohne daß es durch ein niederes ersetzt wird, wandelt sich also das System in ein Gemenge von gesättigter Lösung und wasserfreiem Salz um, so kann die Spaltungskurve nicht in einem Tripelpunkte enden, sondern wird sich nur bis zur Temperatur der spontanen Spaltung des Hydrats erstrecken, da bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht bei derselben Temperatur unter vielen verschiedenen Drucken, welche von der Konzentration der gesättigten Lösungen abhängig sind, bestehen kann.

Die Feststellung der Koordinaten der Spaltungskurven kann nicht immer ausgeführt werden, weil manche Spaltungen von Salzhydraten sich sehr langsam vollziehen. Die Spaltung des $SrCl_2 + 6\,aq$ vollzieht sich mit genügender Geschwindigkeit; die Einstellung des Gleichgewichtes geht hier nicht langsamer vor sich als auf den meisten Schmelzkurven. Auch ist die Volumenzunahme bei der Spaltung ihrer Größe nach nicht wesentlich verschieden von der Volumenänderung beim Schmelzen. Dagegen ist die Spaltungskurve nicht merklich gekrümmt und ihr dT/dp hat einen ungewöhnlich kleinen Wert ($dT/dp = 0{,}00425$), was auf eine sehr erhebliche Spaltungswärme weist.

Der Spaltungskurve entsprechen Knicke in den Isobaren der Löslichkeitskurven. Die Löslichkeitsfläche, welche die Konzentrationen der gesättigten Lösungen in Abhängigkeit von p und T darstellt, zerfällt in zwei Blätter, welche sich in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf der pT-Ebene die Spaltungskurve ist, schneiden. Beim Druck $p = 1$ kg sind diese Verhältnisse schon vor langer Zeit von P. Kremers (Pogg. Ann. **103**, S. 66, 1858) klargelegt. P. Kremers sagt: „der hier (bei 60^0) plötzlich eintretende veränderte Lauf der Löslichkeitskurve des $SrCl_2 + 6\,H_2O$ fällt zusammen mit der Grenze zweier verschiedener Kristallisationen (Kremers, Pogg. Ann. **92**, S 500.); ein Fall, welcher im schwefelsauren Natron insofern eine Analogie hat, als auch hier bei 33^0 nicht bloß der Lauf der Löslichkeitskurve so wesentlich sich ändert, sondern auch unter und über dieser Temperatur ganz andere Salze kristallisieren.“ Späterhin fand G. J. Mulder (Scheid. Ver-

hand. Rotterdam 1864, S. 116) den Knick in der Löslichkeitskurve des $SrCl_2 6 H_2O$ bei 66,0°. Aus dem Verlauf der Spaltungskurve bei höheren Drucken extrapoliert sich die Spaltungstemperatur 62,6° bei $p = 1$. Um die Spaltungstemperatur bei $p = 1$ auf anderem Wege etwas genauer zu bestimmen, beobachtete R. v. Sahmen die Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten des Salzes und fand ein Konstantwerden der Temperatur bei der Wärmezufuhr bei 62,2° und bei der Wärmeabfuhr bei 59,6°. Die beiden Punkte 62,6° und 62,2° liegen nahe genug beieinander.

Über die Art der Spaltung kann wohl nach den Untersuchungen von J. L. Andreae im Laboratorium van't Hoffs (Zeitschr. f. phys. Chem. 7, S. 249, 1891) kaum ein Zweifel walten. Es ergab sich, daß bei der Wasserentziehung der Druck des Wasserdampfes beim Verlust der vier ersten Moleküle konstant ist und dann plötzlich fällt, um bei der Entziehung der beiden letzten Moleküle ebenfalls konstant zu sein. Infolgedessen ist für die Spaltungskurve die Spaltung $SrCl_2 + 6$ aq in $SrCl_2 +$ 2 aq und gesättigte Lösung anzunehmen.

Den Verlauf der Spaltungskurve vom Tripelpunkt bei 62,6° bis zu 75° geben die folgenden direkt bestimmten Koordinaten Vergleicht man die direkt bestimmten Spaltungstemperaturen mit den nach der Formel

$$t = 62{,}6^0 + 0{,}004253\,p$$

berechneten, so überzeugt man sich, daß die Kurve geradlinig verläuft.

Bei 75° ist schon der zuerst bestimmte Gleichgewichtsdruck etwas zu klein und die Differenz der Enddrucke ist gestiegen; bei der Wiederholung der Bestimmung sank dann der Gleichgewichtsdruck auf 2700 (113) und schließlich auf 2500 (500), hieraus folgt, daß das $SrCl_2 + 6$ aq aus dem System verschwunden ist, ob aber unter Ersetzung durch wasserfreies Salz oder ohne solchen Ersatz, ist nicht näher untersucht worden. Der Weg, auf welchem man zur Entscheidung dieser Frage gelangen würde, ist durch die einleitenden Bemerkungen deutlich gekennzeichnet.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{ber.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{ber.}$
62,60	1			72,09	2215	(27)	72,02
66,10	805	(20)	66,02	74,08	2700	(21)	74,09
68,10	1300	(40)	68,13	75,08	2820	(90)	
70,10	1717	(24)	69,90				

Glaubersalz. $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

Beim Suchen nach Stoffen, deren Volumenänderung beim Schmelzen unter dem Druck $p = 1$ kg pro 1 qcm möglichst klein ist, fiel die ungewöhnlich geringe Volumenänderung beim Schmelzen des Glaubersalzes auf. Man konnte also hoffen, beim Glaubersalz den Punkt, auf den alle mit der Temperatur steigenden Schmelzkurven hinweisen, den maximalen Schmelzpunkt, in dem die Volumendifferenz des Kristalls und seiner Schmelze durch den Nullwert geht, während die Energiedifferenz beider einen endlichen Wert hat, zu realisieren.

In der Tat hat die nähere Untersuchung nach zwei voneinander unabhängigen Verfahren gelehrt, daß die Volumenänderung beim Schmelzen des Glaubersalzes beim Druck von ungefähr 500 kg pro 1 qcm durch den Nullwert geht. Da ferner, wie andere Bestimmungen zeigten, die Koordinaten der Schmelzkurve des Glaubersalzes mit den aus den bekannten Volumenänderungen beim Schmelzen und aus der kalorimetrisch bestimmten Schmelzwärme berechneten Koordinaten zusammenfallen, wenn man die bei anderen Stoffen der Erfahrung nach zulässige Annahme macht, daß sich die Schmelzwärme auf der Schmelzkurve nicht erheblich ändert, so kommt man zum Resultat, daß sich auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes in der Tat beim Druck von ungefähr 500 kg der maximale Schmelzpunkt des Glaubersalzes befindet, und daß dieser Punkt dadurch charakterisiert ist, daß in demselben $\varDelta v$ durch den Nullwert geht, während die Schmelzwärme einen erheblichen Wert besitzt.

Der Vorgang der Schmelzung des Glaubersalzes ist etwas komplizierter als bei anderen Hydraten, wie z. B. beim $CaCl_2\,6\,H_2O$, weil das Glaubersalz beim Schmelzen in gesättigte Lösung und wasserfreies Salz zerfällt. Bei der Schmelzung unter Drucken, die größer sind als der Dampfdruck über der gesättigten Lösung, koexistieren in Zustandspunkten der Schmelzkurve drei Phasen, Na_2SO_4, $Na_2SO_4\,10\,H_2O$ und die gesättigte Lösung, deren Konzentration sich auf der Schmelzkurve ändert; wächst dieselbe, so könnte es dazu kommen, daß in einem gewissen Punkt der Schmelzkurve das wasserfreie Salz verschwindet und das System in ein Zweiphasensystem übergeht. Der Änderung der Phasen-

anzahl kann aber auf der Schmelzkurve weder ein Knick noch eine Diskontinuität entsprechen.

Daß auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes bis 3000 kg Druck das wasserfreie Salz nicht verschwinden kann, folgt aus einer Bestimmung der Menge des wasserfreien Salzes, die sich bei der Schmelzung unter verschiedenen Drucken bildet. Zu diesem Zweck wurden 38,8 g Glaubersalz unter 1 kg Druck im Glasrohr auf 50° erwärmt und nach einer Stunde das abgesetzte wasserfreie Salz von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und gewogen, es wurden 7,0 g wasserfreien Salzes erhalten, pro 100 g Glaubersalz 18,1 g wasserfreien Salzes. Beim Parallelversuch wurden 32,6 g Glaubersalz unter Rizinusöl im Stahlzylinder dem Druck 2700 kg bei 13° unterworfen und darauf auf 50° erwärmt, wobei der Druck auf 2870 kg stieg. Die Menge des abgesetzten, wasserfreien Salzes betrug 3,6 g, pro 100 g Glaubersalz 11,4 g. Die Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfats nimmt also mit steigendem Druck zu, aber nicht um so viel, daß auf der Schmelzkurve bis 3000 kg dieses Salz aus dem System verschwinden könnte.

Die Volumenänderungen bei der Schmelzung des Glaubersalzes.

1. Das Verfahren bei vollkommen geschlossenem Gefäße.

Zur Bestimmung der Volumenänderungen beim Schmelzen des Glaubersalzes in Zustandspunkten, die der Schmelzkurve benachbart sind, eignet sich das gewöhnliche Verfahren der Volumenbestimmung nicht, da bei so kleinen Kolbenverschiebungen die Filtrationsverluste im Zylinder mit beweglichem Kolben von der Größenordnung der zu bestimmenden Volumenänderungen werden können. Aus diesem Grunde wurde hier ein Verfahren, welches frei ist von den Fehlern der Filtrationsverluste, angewandt.

Es wurde zuerst der Druck auf dem kristallisierten Glaubersalz gesteigert und dann die Temperatur auf 30,00° erhalten. Nachdem der Druck A im geschlossenen Stahlzylinder und die Badtemperatur konstant geworden waren, wurde noch mindestens $^1/_2$ Stunde zur Kontrolle der Unveränderlichkeit des Druckes gewartet und darauf, ohne den Hahn zu öffnen, zur Schmelzung des Glaubersalzes auf 50° erwärmt. Nachdem 1,5 Stunden die Temperatur 50° im Bade erhalten war, wurde dasselbe wieder auf 30,00° gebracht, der unveränderliche Manometerstand B abgewartet und

mindestens $^1/_2$ Stunde lang kontrolliert. Darauf wurde durch Abkühlung des Bades auf 0° das Glaubersalz kristallisiert und das Bad schließlich wieder auf 30,00° gebracht, um durch die folgende Druckablesung C den Anfangsdruck A über kristallisiertem Glaubersalz zu kontrollieren. Die Übereinstimmung der Drucke A und C garantiert den vollkommenen Schluß des Apparates während der Dauer eines vollständigen Versuches, die gegen 8 Stunden betrug.

1° Temperaturänderung entspricht bei einer Füllung des Apparates mit Glaubersalz 5 bis 10 kg Druckänderung; da die Temperatur des Bades bis auf ± 0,03° konstant erhalten wurde, so sind die Fehler, herrührend von Temperaturänderungen, kleiner als die Ablesungsfehler auf dem Zifferblatt des Manometers: ± 2 kg.

Die Hauptfehler wurden durch den Umstand bedingt, daß das Glaubersalz durch die Schmelzung in wasserfreies Salz und gesättigte Lösung zerfällt, wobei sich das wasserfreie Salz zu Boden setzt und dann bei der Kristallisation zum Teil nicht mehr in das Hydrat zurückverwandelt wird, wodurch ein Teil flüssig bleibt. Hierdurch werden die Druckänderungen beim Schmelzen bei jeder Wiederholung der Schmelzung kleiner. Um diesen Fehler möglichst zu verringern, wurde das Glaubersalz portionenweise mit Schichten von Glaswolle in einem Glasrohr zusammengeschmolzen. Die Bestimmungen der Druckänderungen beim Schmelzen wurden in der Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden, tabelliert. Man bemerkt, daß mit der Zahl der vorangegangenen Schmelzungen die Druckänderungen beim Schmelzen abnehmen. Aus diesen Gründen wurde den größten Druckänderungen Δp beim Schmelzen der Vorzug gegeben, dieselben sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Anfangs- und Endtemperatur 30,00°. 62,9 g Glaubersalz

Kristallisiert A	Geschmolzen B	Kristallisiert C	Druckänderung beim Schmelzen
—	238	218	+ 20
2140	1958	—	— 182
1058	1000	1060	— 59
140	178	—	+ 38
950	918	950	— 32
1955	1810	1960	— 147
2845	2680	2800	— 165

Anfangs- und Endtemperatur 28,00°,			50,2 g Glaubersalz.
kristallis. *A*	geschm. *B*	kristallis. *C*	Druckänderung beim Schmelzen
2815	2590	2805	– 220
2075	1865	2065	– 205
1060	998	1050	– 57
182	205	—	+ 23

Um von den Druckänderungen Δp beim Schmelzen auf die Volumenänderungen beim Schmelzen überzugehen, mußte festgestellt werden, wieviel Kubikzentimeter Flüssigkeit bei dem entsprechenden Druck und der gegebenen Füllung des Apparates in denselben gepreßt werden mußten, damit der Druck sich um die Druckänderung beim Schmelzen ändert. Zu diesem Zweck wurden für die Füllung des Versuchszylinders mit 50,2 g Glaubersalz die Verschiebungen des Öl in den Apparat pressenden Kolbens, welche bei folgenden Drucken eine Druckerhöhung um 100 kg bei 25° bewirkten, festgestellt. Die Kolbenverschiebungen sind die Mittel aus vier Versuchen, deren mittlere Abweichungen vom Mittel den Verschiebungen beigesetzt sind.

Tabelle 2.

Druck	Kolbenverschiebungen in cm		ϱ ccm
420	0,72	± 0,02	0,00428
1020	0,58	± 0,02	0,00345
1620	0,48	± 0,02	0,00285
2820	0,39	± 0,04	0,00232

Da der Querschnitt des Kolbens 0,5945 qcm betrug, so ruft das Einpressen von ϱ · ccm Öl eine Drucksteigerung um 1 kg bei der Füllung des Apparates mit 50,2 g kristallisiertem Glaubersalz hervor. Das Produkt $\varrho\,\Delta p$ gibt die Volumenänderung beim Schmelzen von 50,2 g Glaubersalz (Tab. 3), aus der die Volumenänderung pro 1 g Glaubersalz Δv in ccm folgt.

Tabelle 3.

p	Δp	$\varrho\,\Delta p$	Δv pro 1 g
180	+ 23	+ 0,098	+ 0,0020
1060	– 57	– 0,196	– 0,0039
2070	– 205	– 0,585	– 0,0117
2820	– 220	— 0,510	– 0,0102

2. Ableitung der Volumenänderungen aus den Differenzen der Kompressibilitäten des kristallisierten und geschmolzenen Glaubersalzes.

Zur Kontrolle der Volumenänderungen, die sich aus den Druckänderungen nach der Schmelzung bei vollkommen geschlossenem Gefäße ergeben, wurden die Differenzen der mittleren Kompressibilitäten des kristallisierten und des geschmolzenen Glaubersalzes bestimmt. Bezeichnet

$$\left(\frac{\Delta v'}{\Delta p} - \frac{\Delta v''}{\Delta p}\right)$$

diese Differenz pro 1 g und pro 1 kg Druck, so ist die Volumenänderung beim Schmelzen beim Druck p gleich

$$\Delta v_{p=1} - \left(\frac{\Delta v'}{\Delta p} - \frac{\Delta v''}{\Delta p}\right)(p - 1),$$

wenn $\Delta v_{p=1}$ die Volumenänderung beim Schmelzen unter dem Druck von 1 kg pro 1 qcm bedeutet.

Zur Ausführung der Bestimmungen von Δv nach diesem Verfahren wurde das Gefäß, welches das Glaubersalz unter Rizinusöl enthielt, mit einem Kolben, der einen beweglichen, dicht schließenden Ebonitkolben enthielt, verbunden und die Kolbenverschiebungen bestimmt, durch welche der Druck um 500 kg geändert wurde. Zuerst wurden diese Bestimmungen für die Temperaturen 25° und 30°, während das Glaubersalz kristallisiert war, und dann nach der Schmelzung des Salzes bei 35° ausgeführt. Jeder Drucksteigerung um 500 kg folgte eine gleich große Druckerniedrigung, nachdem jedesmal des Temperaturausgleiches wegen 20 Minuten lang gewartet worden war.

Tabelle 4.

Glaubersalz, Menge 57 g.

Bei Druckänderung	Kolbenverschiebungen in mm, kristallisiert, 25,0°		30,0°		geschmolzen, 35,0°		40,0°	
von 1 auf 500 kg	38,9	38,9	39,3	39,3	44,6	44,3	45,5	45,2
„ 500 „ 1 „	39,0		39,3		44,0		44,9	
„ 500 „ 1000 „	33,0	33,0	33,6	33,5	37,4	37,4	37,2	37,1
„ 1000 „ 500 „	33,0		33,5		37,4		37,0	
„ 1000 „ 1500 „	27,0	27,1	27,8	27,8	30,8	30,7	31,9	31,5
„ 1500 „ 1000 „	27,2		27,8		30,6		31,2	
„ 1500 „ 2000 „	23,0	23,0	23,8	24,0	26,5	26,4	27,7	27,3
„ 2000 „ 1500 „	23,0		24,3		26,3		27,0	

Aus den Differenzen der Kolbenverschiebungen für 500 kg Druckänderung auf 57 g Glaubersalz im kristallisierten und geschmolzenen Zustande bei 35⁰ erhält man die Differenzen der mittleren Kompressibilitäten

$$\left(\frac{\Delta v'}{\Delta p} - \frac{\Delta v''}{\Delta p}\right)$$

pro 1 g und 1 kg Druck, wenn man die Differenzen der Kolbenverschiebungen in cm mit $\frac{0{,}5945 \text{ qcm}}{500 \text{ kg} \cdot 57 \text{ g}} = 0{,}000\,020\,9$ multipliziert.

Tabelle 5.

Druck-intervall	Differenzen der Kolben-verschiebung in cm	$\left(\frac{\Delta v'}{\Delta p} - \frac{\Delta v''}{\Delta p}\right)$ pro 1 g und 1 kg Druck in ccm
1— 500	0,46	— 0,000 009 6
500—1000	0,34	— 0,000 007 1
1000—1500	0,22	— 0,000 004 6
1500—2000	0,14	— 0,000 002 5

Führt man den Wert von $\Delta v = 0{,}0020$ ccm bei 180 kg in die Gleichung

$$\Delta v_p = \Delta v_{p\,=\,180} - \left(\frac{\Delta v'}{\Delta p} - \frac{\Delta v''}{\Delta p}\right)(p - 180)$$

ein, so erhält man die mit Hilfe der Kompressibilitätsdifferenzen berechneten Werte von $\Delta v_{\text{ber.}}$, die mit den nach dem ersten Verfahren gefundenen Werten $\Delta v_{\text{gef.}}$ in der Tab. 6 zusammengesetzt sind.

Tabelle 6.

p	Δv ber.	Δv gef. ccm pro 1 g
1	+ 0,0037	—
180	+ 0,0020	+ 0,0020
500	— 0,0011	— 0,0006
1000	— 0,0046	— 0,0037
1500	— 0,0069	— 0,0061
2000	— 0,0081	— 0,0110

Die Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Δv-Werte ist nicht unbefriedigend, nur der für $p = 1$ extrapolierte Δv-Wert 0,0037 ccm ist erheblich größer als der von R. Hollmann im Dilatometer bei $p = 1$ kg gefundene Wert 0,0019 ccm. Doch würde jedes den Glaubersalzkristallen anhaftende Luftbläschen den Δv-Wert verkleinern, wenn es beim Schmelzen aus dem Dilatometer entweicht.

Jedenfalls folgt aus den beiden Bestimmungsreihen, daß Δv mit steigendem Druck durch den Nullwert geht.

3. Der Verlauf der Schmelzkurve des Glaubersalzes.

Gesetzt die Volumenänderungen beim Schmelzen in Zustandspunkten der Schmelzkurve lassen sich in Abhängigkeit vom Druck durch die Gleichung

(1) $$\Delta v = 0{,}0037 - 0{,}000008\,p$$

wiedergeben.

Da die Schmelzwärme sich, wie die Erfahrung durchweg gelehrt hat, auf der Schmelzkurve nur wenig ändert und die Schmelztemperatur T bei so kleinen Δv- und so großen R-Werten sich auch im Druckintervall von 3000 kg nur wenig ändern kann, so ist es in erster Annäherung zulässig, in der Gleichung

(2) $$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{R}\,\Delta v$$

den Quotienten T/R als unabhängig vom Druck auf der Schmelzkurve zu betrachten. Führt man unter dieser Annahme Δv aus Gleichung (1) in Gleichung (2) ein, so erhält man eine leicht integrabele Gleichung:

(3) $$\frac{dT}{dp} = 0{,}0037\,\frac{T}{R} - 0{,}000008\,\frac{T}{R}\,p\,.$$

Setzt man hier $T = 305$ und $R = 43 \times 51{,}5$ [1]) g-cal pro 1 g Glaubersalz, so ist $T/R = 0{,}137$ und es folgt nach der Integration, wenn bei $p = 0$ der Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei $32{,}6^0$ liegt:

(4) $$t - 32{,}6 = 0{,}000507\,p - 0{,}00000055\,p^2.$$

Die mit Hilfe der Formel (4) berechneten Änderungen des Schmelzpunktes des Glaubersalzes Δt findet man für verschiedene Drucke p in der Tabelle 7.

Tabelle 7.

p	Δt^0
100	+ 0,045
200	+ 0,079
460	+ 0,122
1000	− 0,043
2000	− 1,19
3000	− 3,43

[1]) E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, S. 86.

Es ergibt sich, daß der maximale Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei 460 kg liegt, doch ist derselbe nur 0,1° höher als der Schmelzpunkt beim Druck $p = 1$ kg.

Das Verfahren, nach dem aus den sekundären Druckänderungen beim Kristallisieren und Schmelzen die Koordinaten der Schmelzkurve bestimmt wurden, ist hier nicht anwendbar, weil die Volumenänderungen und infolgedessen die ihnen entsprechenden Druckänderungen zu klein sind. Man müßte das Schmelzen bezw. Kristallisieren hier auf Grundlage optischer Änderungen oder auf Grundlage von Abkühlungskurven verfolgen.

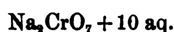
Daß die Schmelzkurve des Glaubersalzes bei kleinen Drucken von $p = 1$ kg mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen steigt, kann keinem Zweifel unterliegen, da ja die Volumenänderung beim Schmelzen positiv ist und die Schmelzwärme, deren Wert bekannt, ebenfalls positiv ist. Deshalb kommt es hauptsächlich darauf an, zu zeigen, daß bei höheren Drucken die Schmelzung des Glaubersalzes schon bei Temperaturen unter 32,6° vor sich geht, daß also die Schmelzkurve, nachdem sie anfänglich unbedeutend gestiegen ist, bei weiterer Drucksteigerung bis 3000 kg merklich fällt.

Diese Abnahme der Schmelztemperatur des Glaubersalzes bei steigendem Druck konnte in der Tat direkt erwiesen werden.

Bei konstanter Badtemperatur 31,50° wurde der Druck auf 60 g Glaubersalz im Stahlgefäß auf 2000 kg gesteigert, nach Abfluß der Kompressionswärme blieb der Druck 1 Stunde lang unverändert, als darauf auf 3000 kg gesteigert wurde, fiel der Druck in der ersten halben Stunde zum Teil wegen Abfluß der Kompressionswärme um 60 kg und dann im Verlauf einer Stunde um 80 kg von 2940 kg auf 2860 kg. Der Grund für diese langsame Druckänderung ist die Schmelzung des Glaubersalzes, die in einem Zustandspunkte, der so nahe der Schmelzkurve liegt, natürlich sehr langsam vor sich gehen muß. Dieser Versuch zeigt, daß bei 31,5° der Schmelzdruck des Glaubersalzes zwischen 2000 bis 2800 kg liegt und zwar wahrscheinlich näher zur ersteren Grenze hin. Bei einem anderen Versuch betrug die Badtemperatur 30,0° und der Druck fiel von 3100 in der ersten halben Stunde auf 3080 und in der folgenden Stunde auf 3050. Der Druck, welcher den Schmelzpunkt von 32,6° auf 30,0° erniedrigt, liegt also unter 3000 kg.

Diese angenäherten Bestimmungen der Koordinaten der Schmelzkurve stehen mit den berechneten Koordinaten nicht im Widerspruch und beweisen, daß die Schmelzkurve des Glaubersalzes bei höheren Drucken mit steigendem Druck zu niederen Temperaturen geht.

Natriumchromat mit 10 Molekülen Wasser.


$Na_2CrO_7 + 10$ aq.

Dieses Hydrat ist mit dem Glaubersalz isomorph. Auch dieses Salz schmilzt wie das Glaubersalz nicht zu einer homogenen Flüssigkeit, sondern zerfällt beim Schmelzen in das Hydrat mit 6 Molekülen Wasser und in mit diesem Hydrat gesättigte Lösung. Die Menge des Hydrats $Na_2CrO_4 + 6$ aq, die sich bei der Schmelzung von $Na_2CrO_4 + 10$ aq bildet, ist bedeutend geringer als die Menge von Na_2SO_4, die bei der Schmelzung von Glaubersalz entsteht. Das $Na_2CrO_4 + 10$ aq schmilzt unter Kontraktion, die nach einer Bestimmung von R. Hollmann im Dilatometer bei $p = 1$ kg 0,010 ccm pro 1 g Salz beträgt. Da die Schmelzwärme positiv ist, Δv aber negativ, so muß die Schmelzkurve des $Na_2CrO_4 + 10$ aq mit steigendem Druck zu fallenden Temperaturen gehen, was auch durch die Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve bestätigt wurde. Untersucht wurden zwei verschiedene Präparate, von denen das eine etwas mehr Wasser, das andere etwas weniger Wasser, als der Formel $Na_2CrO_4 + 10$ aq entspricht, enthielt; ein Unterschied der Koordinaten der Schmelzkurven wurde, wie zu erwarten, nicht gefunden. Wegen der Kleinheit der Volumenänderungen beim Schmelzen wurde in folgender Weise verfahren. Auf dem Hydrat $Na_2CrO_4 + 10$ aq im Glasgefäß unter Quecksilberabschluß wurde der Druck bei konstanter Badtemperatur um je 200 kg gesteigert. Solange keine Schmelzung eintrat, folgte einer solchen Druckänderung eine sekundäre Druckänderung von 5—10 kg, die in 5 Minuten ihr Ende erreichte, trat aber Schmelzung ein, so war die sekundäre Druckänderung anhaltender und größer. Als Beispiel folgt die Bestimmung des Schmelzdruckes für die Badtemperatur 17,5°.

p	sekundäre Druckänderung	in Minuten
200	− 5	5
400	− 5	5
600	− 15	12
800	− 40	13
1000	− 40	13
800	+ 10	5
600	+ 15	15
400	+ 30	20

Da beim Überschreiten des Druckes von 600 kg die sekundären Druckänderungen erheblich anwachsen, so muß bei diesem Druck der Schmelzdruck liegen. Man ersieht ferner, daß der Schmelzdruck in diesem Falle nur auf ± 100 kg festgestellt werden kann.

Koordinaten der Schmelzkurve von
$Na_2CrO_4 + 10$ aq

t	p	$\frac{dp}{dT}$
19,60	1	
		350
18,50	400	
		200
17,50	600	
		150
14,90	1000	
		165
7,00	2300	
		110
0,00	3050	

Die Werte dp/dT nehmen mit steigendem Druck schnell ab, d^2T/dp^2 ist also auch hier wie immer in den beiden ersten Quadranten der Schmelzkurve negativ, wohl weil R mit steigendem Druck abnimmt, Δv aber wegen der größeren Kompressibilität der Schmelze wächst.

Da das Glaubersalz beim Drucke 1 kg unter Volumenvergrößerung und das ihm isomorphe $Na_2CrO_4 + 10$ aq unter Volumenverkleinerung schmilzt, und da ferner bei der Mischung isomorpher Salze, wie bekannt, keine merkbare Volumenänderung eintritt, so muß es, worauf R. Hollmann aufmerksam machte, Mischkristalle beider Stoffe von einer gewissen Zusammensetzung geben, welche beim Druck $p = 1$ kg ohne Volumenänderung schmelzen. Die Schmelzwärme dieser Mischkristalle wird aber von derselben Größenordnung wie die nach der Mischungsregel berechnete Schmelzwärme sein. Dementsprechend wird durch Beimengung von Natriumchromat zum Glaubersalz das Maximum der Schmelzkurve des Glaubersalzes zu niederen Drucken verschoben, so daß für Mischkristalle einer gewissen Zusammensetzung das Maximum der Schmelzkurve beim Druck $p = 1$ kg zu liegen kommt. Man könnte sich in dieser Weise durch den direkten Augenschein davon überzeugen, daß, wenn auch auf der Schmelzkurve $\Delta v = 0$ wird, doch ein kritischer Punkt auf der Schmelzkurve nicht auftritt.

Rizinusöl.

Kühlt man Rizinusöl in einem Glasrohr auf -80^0 ab, so geht das Öl in eine harte, glasige Masse über, in der sich zahlreiche Risse bilden, die sich beim Erwärmen schnell schließen. Nach mehrfachem Erwärmen und Abkühlen auf -80^0 ist eine Kristallisation des Öles nicht bemerkbar. Steigert man den Druck auf dem Rizinusöl bei $-21{,}0^0$, so beginnt bei 2000 kg ein schnelles Zurückfallen des Druckes nach jeder Drucksteigerung. Dieses Zurückfallen hört erst auf, wenn der Druck auf 3000 kg gestiegen ist. Vermindert man von 3000 kg ausgehend den Druck, so folgt jeder Verminderung ein Ansteigen desselben, bis der Druck auf 2000 kg gefallen ist. Bei -57^0 beginnt das Zurückfallen des Druckes bei 400 kg und ist bei 1500 kg beendigt; bei -50^0 beginnt das Zurückfallen bei 800 kg. Würden die Volumenänderungen, welche die sekundären erheblichen und schnell sich vollziehenden Druckänderungen bedingen, ihre Ursache in einer Kristallisation des Öles haben, so wäre für ein $\Delta p / \Delta T$ von 60 kg, wie es sich aus obigen Daten ergibt, der Beginn der Kristallisation beim Druck von 1 kg bei -65^0 zu erwarten, während doch bei -80^0 eine Kristallisation nicht eintrat. Es wäre nicht unmöglich, daß die sekundären Druckänderungen bedingt sind durch abnorm große Kompressibilitäten, denen ein anomal großer Ausdehnungskoeffizient entspräche. Auf einen großen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall der Erhärtung deutet die Bildung von Rissen bei der Abkühlung des Öles.

Bakuer Maschinenöl.

Beim Maschinenöl wurden bei der Kompression ganz analoge Erscheinungen wie beim Rizinusöl beobachtet.

Bei -16^0	beginnt das Zurückfallen des Druckes bei	2000 kg	und ist bei	3500 kg beendigt
„ 0		2800 „	„ „ „ „	3700 „ „
„ + 10		3800 „	„ „ „ „	4500 „ „

Dieses Verhalten des Rizinus- und Maschinenöles ist bei der Untersuchung anderer Stoffe wichtig. Wenn diese Stoffe als Drucküberträger dienen, könnte man die ihnen eigentümlichen sekundären Druckänderungen fälschlich anderen Stoffen zuschreiben.

Gelangte man bei der Untersuchung von Stoffen in das Zustandsgebiet, in dem das Rizinus- und Maschinenöl die sekundären Druckänderungen zeigten, so wurden andere Drucküberträger, wie Toluol, bezw. eine Mischung aus Petroleumäther und Petroleum benutzt, bei denen im betreffenden Zustandsgebiet keine sekundären Druckänderungen vorkommen.

Zustandsdiagramme.

Oxalsaures Methyl.

Menge 43,26 g.

Das untersuchte Präparat kristallisierte von 50,2 bis 49,5°. Legt man durch die bei höheren Drucken bestimmten Umwandlungspunkte eine Gerade, so schneidet diese die Temperaturachse für $p = 1$ bei 25,0°. Dilatometrisch fand Herr Fr. Dreyer bei $p = 1$ die Umwandlungstemperatur zwischen 24,7 bis 25,2°, also in guter Übereinstimmung bei 25,0°. Die drei Gleichgewichtskurven treffen sehr nahe in einem Punkt bei 54,0° und 550 kg, dem Tripelpunkt, zusammen. Die Umwandlungskurve (1 2) (Fig. 68) verläuft innerhalb der nicht unerheblichen Fehlergrenzen geradlinig, die Gleichungen

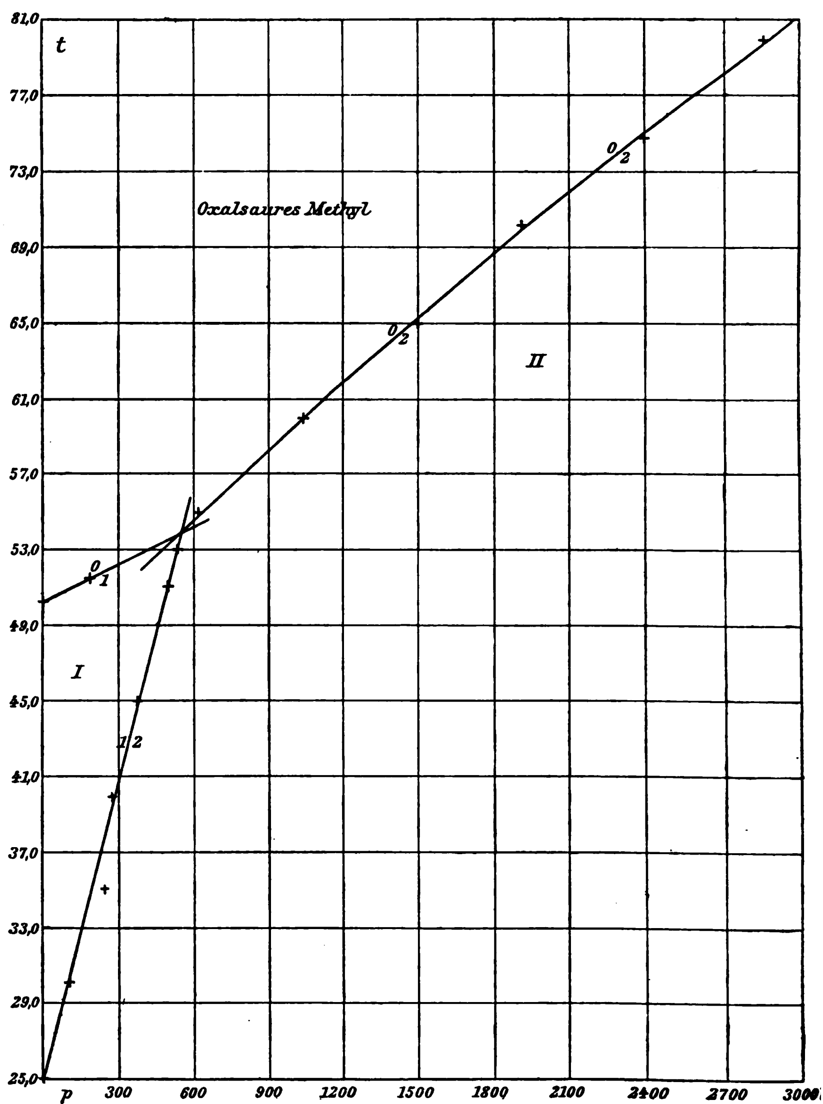
$$t = 25 + 0{,}0534 p \quad \text{oder} \quad p = 18{,}7\,(t - 25{,}0)$$

geben ihren Verlauf wieder. Von der Schmelzkurve (0 1) sind nur zwei Punkte bestimmt worden, und da sich auf ihr das Gleichgewicht sehr langsam herstellt, so ist ihre Richtung etwas unsicher, dT/dp gegen 0,012. Die weitausgedehnte Schmelzkurve (0 2) kann durch die gewöhnliche parabolische Gleichung wiedergegeben werden. Die Bestimmung der Volumenänderung bei der Umwandlung bei 400 kg und 45° kann bis zu 15 Proz. unrichtig sein, es ergab sich Δv pro 1 g zu 0,07 ccm, woraus mit $dT/dp = 0{,}0534$ die Umwandlungswärme 9,8 cal pro 1 g folgt.

Direkt bestimmte Koordinaten

Schmelzkurve (0 1)

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$
50,0	1
51,5	178 (80)



t
Oxalsaures Methyl
81,0
77,0
73,0
69,0
65,0
61,0
57,0
53,0
49,0
45,0
41,0
37,0
33,0
29,0
25,0
I
II
p
300
600
900
1200
1500
1800
2100
2400
2700
3000

Fig. 68.

Umwandlungskurve (1 2)			Schmelzkurve (0 2) für 1/2 geschmolzen	
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	$p_{ber.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$
25,0	1		55,06	602 (0)
30,0	100 (35)	93	60,00	1039 (45)
35,0	170 (45)	187	65,05	1495 (40)
40,0	277 (25)	280	69,87	1908 (55)
45,0	370 (10)	370	74,90	2390 (70)
50,9	490 (30)	494	79,90	2842 (45)
53,0	525 (20)	523		

interpoliert für Schmelzkurve (0 2)

p	t	$t_{ber.}$	Δt
550	54,0		
1050	60,2	60,2	0,0
1550	65,8	66,1	+ 0,3
2050	71,4	71,0	− 0,3
2550	76,6	76,7	+ 0,1
3050	82,0	81,4	− 0,6

$$t = 54{,}0 + 0{,}0128\,(p - 550) - 0{,}000\,000\,73\,(p - 550)^2$$

Orthokresol.

Menge 44,52 g.

Das Präparat, dessen Koordinaten unten folgen, kristallisierte von 29,6 bis 29,1°; bei 29,5° war noch die Hälfte flüssig. Der höchste Schmelzpunkt ist zu 30,0° angegeben worden. Es wurde außer diesem Präparat noch ein anderes untersucht, das weniger rein war und dessen Schmelzpunkt, wenn die halbe Menge kristallisiert war, 28,15° betrug. Für $^1/_{10}$ der Gesamtmenge im geschmolzenen Zustande liegt die Schmelzkurve der Kristallart II zwischen 45 und 60° um 5,0° ± 0,1° niedriger als die des reinen Präparates und die Druckdifferenzen steigen von 320 kg bei 45° bis zu 400 kg bei 62°. Für die halbe Menge geschmolzen liegt die Kurve des weniger reinen Präparates von 40 bis 60° um 1,8° ± 0,1° niedriger und die Schmelzdrucke um 120 kg höher als die des reinen Präparates. Die Volumenänderungen sind im Verhältnis zur Schmelzwärme ziemlich klein, infolgedessen sind auch die Differenzen der Enddrucke ziemlich bedeutend.

Das Zustandsdiagramm des o-Kresols ist dem des Schwefels recht ähnlich. Zwei polymorphe Kristallarten des o-Kresols sind im untersuchten Zustandsfelde absolut stabil. Die Zustandsfelder des flüssigen Stoffes und der beiden Kristallarten I und II über-

sieht man im Diagramm (Fig. 69). Die beiden Schmelzkurven (0 1) und (0 2) schneiden sich mit der Umwandlungskurve (1 2) im

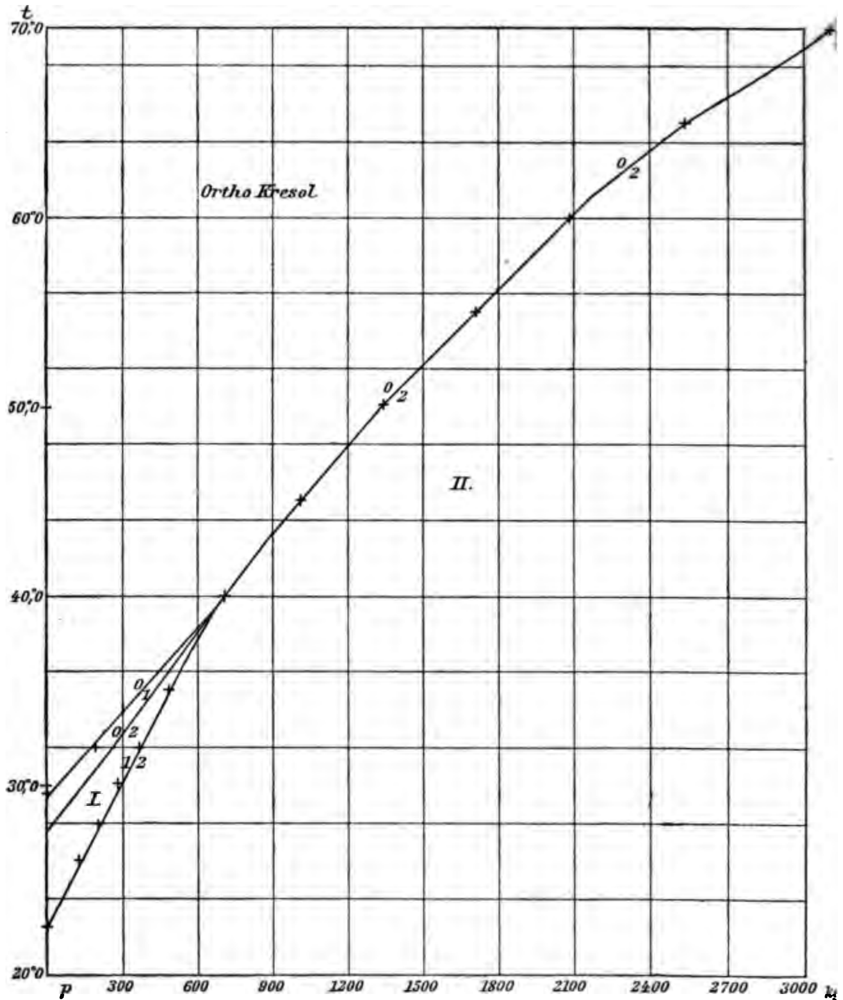


Fig. 69.

Tripelpunkt bei 640 kg und 38,8°. Die Schmelzkurve (0 1) und die Umwandlungskurve (1 2) sind in ihrem kurzen Verlauf innerhalb der Versuchsfehler geradlinig. Die Schmelzkurve (0 2)

krümmt sich deutlich zur p-Achse hin; eine parabolische Gleichung gibt ihren Verlauf befriedigend wieder. Die Umwandlungskurve weist auf einen Umwandlungspunkt bei $p = 1$ und $22{,}6^0$ hin. Nach der dilatometrischen Methode fand Herr Fr. Dreyer den Umwandlungspunkt innerhalb der Grenzen 22,2 und 22,8 bei $22{,}5^0$, also in bester Übereinstimmung mit der Extrapolation aus den bei höheren Drucken bestimmten Umwandlungspunkten. Auch der Schmelzpunkt der Kristallart I beim Druck $p = 1$ fällt in die Gerade, welche durch die bei höheren Drucken bestimmten Schmelzpunkte geht, und schließlich fällt die Verlängerung der Schmelzkurve (0 2), wie es sein muß, zwischen die beiden Gleichgewichtskurven (0 1) und (1 2). Durch diese Kontrollindizien wird das Diagramm genügend gestützt.

Direkt bestimmte Koordinaten

der Umwandlungskurve (1 2)		der Schmelzkurve (0 1) die Hälfte geschm.		der Schmelzkurve (0 2) die Hälfte geschm.	
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$
22,5	1	29,5	1	39,95	714 (25)
26,10	140 (45)	31,99	188 (20)	44,94	1012 (25)
28,10	203 (50)	33,96	302 (25)	49,94	1340 (20)
30,10	287 (45)			54,98	1715 (10)
31,97	380 (35)			59,99	2085 (30)
34,96	485 (30)			64,95	2530 (30)
				69,94	3122 (45)

interpoliert

p	t	$t_{ber.}$
640	38,8	
1140	47,0	46,9
1640	54,1	54,1
2140	60,6	60,6
2640	66,2	66,3

$$t_{(02)} = 38{,}8 + 0{,}01695\,(p - 640) - 0{,}00000159\,(p - 640)^2$$

$p_{max.}$ 4700 kg

Schwefel.

Die Koordinaten der Schmelz- und Umwandlungskurven des Schwefels wurden zweimal mit verschiedenen Manometern und Thermometern bestimmt; 1899 wurden die zuerst in den Tabellen

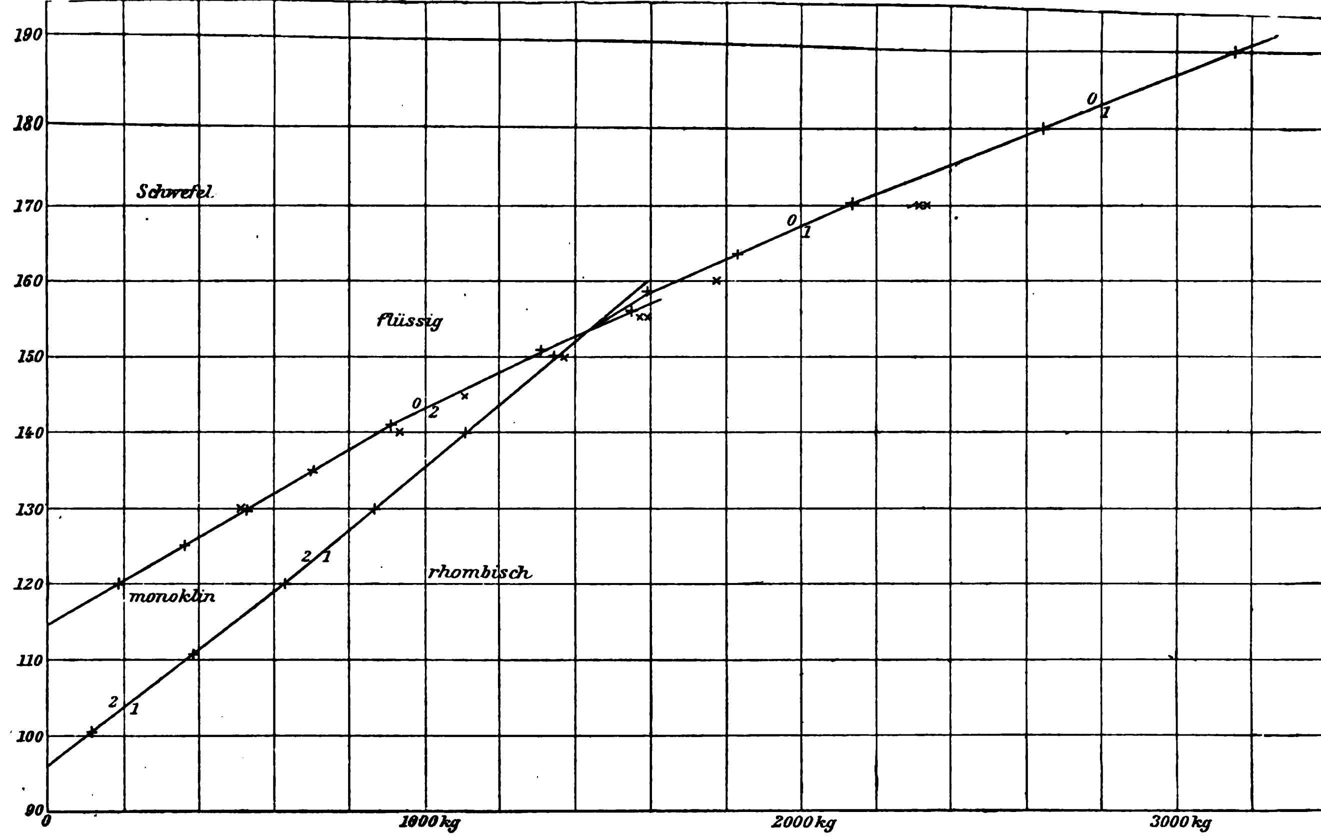

Schwefel.
flüssig
monoklin
rhombisch
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
0
1000 kg
2000 kg
3000 kg

Fig. 70.

aufgeführten Koordinaten, und 1902 die zuletzt tabellierten Koordinaten bestimmt. Der Schwefel wurde in einem Glasrohr unter Wasserabschluß in den Stahlzylinder gebracht; als Drucküberträger dienten das erste Mal Maschinenöl, das zweite Mal Rizinusöl. Beide Male waren im Wasser nicht unerhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff entstanden.

Die Resultate übersieht man in Fig. 70. (1 2) ist die Umwandlungskurve des rhombischen in monoklinen Schwefel, (0 2) ist die Schmelzkurve des monoklinen Schwefels und (0 1) die des rhombischen Schwefels. Durch diese Kurven werden die Zustandsfelder des flüssigen, monoklinen und rhombischen Schwefels voneinander getrennt. Die Dampfspannungskurven dieser drei Schwefelphasen fallen im Realdiagramm mit der *T*-Achse zusammen, ihre Koordinaten sind unbekannt, aber ihre Lage ist aus dem Diagramm Fig. 40 von H. W. Bakhuis Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte, S. 183) zu ersehen.

Der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels, der in kleineren Mengen auch einige Zeit bei Temperaturen oberhalb der Umwandlungskurve (1 2) realisiert werden kann, liegt nach Brodie bei 114,5°. Bei diesen Versuchen, welche relativ lange Zeit dauerten und die mit Schwefelmengen von 70 bis 100 g ausgeführt wurden, konnte sich natürlich der rhombische Schwefel oberhalb der Umwandlungskurve (1 2) nicht so lange halten, daß man die Koordinaten der Schmelzkurve des rhombischen Schwefels bestimmen konnte. Diese Kurve würde etwas unterhalb der Kurve (0 2) als Fortsetzung des absolut stabilen Teiles der Schmelzkurve (0 1) des rhombischen Schwefels verlaufen. Die Schmelzpunkte des rhombischen sowie des monoklinen Schwefels sind nicht unabhängig von der Zeit, dieselben sinken mit der Zeit und der Temperatur, auf die der geschmolzene Schwefel vor der Schmelzpunktsbestimmung erwärmt war. Der Grund dieser Erscheinung ist in der Bildung einer polymeren Schwefelart, die sich im gewöhnlichen Schwefel löst, zu suchen. Infolgedessen wird die Lage der beiden Schmelzkurven (0 2) und (0 1) etwas von der Schnelligkeit der Koordinatenbestimmung und der Temperatur, auf welcher der Schwefel vor der Koordinatenbestimmung gehalten wird, abhängen.

Der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels extrapoliert sich zu 115°, während Brodie 120° und Gernez 117,4° angaben.

Nach W. B. Holmes kann man diesen Schmelzpunkt durch Beimengung von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel bis auf 112,45° erniedrigen (Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, S. 476, 1903), und da die Menge dieser Schwefelart im geschmolzenen Schwefel mit der Temperatur und Zeit steigt, so ist zu erwarten, daß jener extrapolierte Schmelzpunkt tiefer liegen wird als die nach kürzeren Erhitzungen direkt bestimmten Schmelzpunkte. Im Zustandsdiagramm des Schwefels sind die Bestimmungen von 1899, welche möglichst schnell ausgeführt wurden mit stehenden Kreuzen, und die Bestimmungen von 1902, welche mehrmals für verschiedene Mengen von geschmolzenem Schwefel wiederholt wurden, mit liegenden Kreuzen gekennzeichnet. Man bemerkt, daß auf der Umwandlungskurve und der Schmelzkurve bis 130° die Übereinstimmung beider Bestimmungsreihen gut ist und daß der Schmelzdruck nicht merkbar von der Menge des Geschmolzenen abhängt; bei höheren Temperaturen bemerkt man aber merkliche Differenzen sowohl in beiden Bestimmungsreihen, als auch in den Schmelzdrucken, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen beziehen. Der Schmelzdruck des Schwefels steigt mit der Erhitzungsdauer. Dementsprechend verschiebt sich auch der Tripelpunkt mit der Zeit von 153,5° und 1440 kg zu 152,0° und 1400 kg.

Auf diesen Punkt hat zuerst B. Roozeboom[1]) hingewiesen und seine Lage auf Grundlage der Bestimmungen von Th. Reicher für die dT/dp-Werte der Kurven (0 2) und (2 1) zu 131° und 412 kg geschätzt.

1854 hat W. Hopkins (Report of the British Association **3**, S. 57, 1854) folgende Koordinaten der Schmelzkurve des Schwefels angegeben: 135° 530 kg und 141° 805 kg, diese Schmelzdrucke sind jedenfalls bedeutend zu klein ausgefallen.

Man hat versucht, den Schwefel gewissermaßen als Normalstoff, an dem verschiedene Sätze der Gleichgewichtslehre zu studieren sind, hinzustellen. Zu diesem Zweck ist aber der Schwefel wegen einer teilweisen, langsam verlaufenden Polymerisation im flüssigen Zustande ungeeignet, weil hierdurch gewisse Komplikationen auftreten, die bei anderen Stoffen fehlen.

---

[1]) B. Roozeboom, Récueil des Traveaux de Pays-Bas **6**, S. 315, 1887.

Umwandlungskurve (1 2) des rhombischen in monoklinen Schwefel

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
100,11	123	(20)
110,11	391	(25)
120,01	638	(21)
129,91	873	(29)
130,1	864	(12)
140,1	1108	(23)
150,1	1350	(23)
130,0	872	(15)
150,09	1365	(20)
150,08	1342	(25)

Schmelzkurve des monoklinen Schwefels (0 2)

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		geschm.
120,01	199	(21)	
125,14	370	(23)	
129,91	534	(17)	
141,1	914	(17)	
151,1	1319	(25)	
156,1	1551	(38)	
120,00	215	(10)	6/7
	215	(10)	1/2
129,92	520	(20)	2/7
	525	(20)	4/7
135,05	717	(20)	
140,05	940	(20)	4/7
145,10	1110	(20)	6/7

Schmelzkurve des rhombischen Schwefels (0 1)

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
158,1	1588	(14)
163,1	1838	(56)
170,1	2149	(26)
180,1	2650	(23)
190,1	3143	(33)

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		geschm.
150,00	1585	(20)	5/8
150,02	1575	(20)	7/8
160,00	1806	(20)	3/7
160,05	1786	(20)	6/8
160,05	1787	(25)	7/8
170,00	2332	(25)	1/2
170,00	2325	(30)	7/8

Die Volumenänderungen beim Schmelzen des monoklinen Schwefels.

Menge 79,1 kg.

Badtemp.	Anfangs- u. Enddr.	Kolbenverschiebungen geschm.	Kolbenverschiebungen kristallis.	Mittel	Δv in ccm pro 1 g	r
120,0	230	5,43	5,45	5,45	0,0410	12,5
130,0	550	5,30	5,34	5,32	0,0400	12,9

Beträgt die Umwandlungswärme von rhombischem in monoklinen Schwefel 2,7 g-cal. pro 1 g und die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels 12,5 g-cal., so ist die Schmelzwärme des rhombischen Schwefels 15,2 g-cal. Mit diesem Wert stimmt der von Person bestimmte, 9,37 cal., nicht überein.

Die Volumenänderungen bei der Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel.

Während sich alle Schmelzkurven zur Druckachse krümmen, findet man bei einigen Umwandlungskurven die entgegengesetzte Krümmung, so z. B. bei der Umwandlungskurve des rhombischen und monoklinen Schwefels und bei der der Modifikationen III und IV des Ammoniumnitrats. Aus diesem Grunde hatte die Bestimmung der Volumenänderungen bei der Umwandlung des Schwefels ein besonderes Interesse. Es hat sich ergeben, daß die Δv-Werte bei der Umwandlung des Schwefels bis ganz in die Nähe des Tripelpunktes bei 153,5° und 1440 kg auf der Umwandlungskurve vom Druck und der Temperatur unabhängig sind, und daß dasselbe auch für die Umwandlungswärme gilt.

Käuflicher Schwefel, 79,01 g unter Wasserabschluß.

Umwandlungspunkt 95,4°.

Bad-temp. kor.	End- und Anfangs-druck kg	Kolbenverschiebungen bei der Krist. von monosym. ΔS_s mm	bei der Krist. von rhomb. ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$	Δv ccm
100,01	138	18,4	—	18,5	0,01322
100,01	138	—	18,6		
110,01	435	18,4	—	18,5	0,01392
110,01	435	—	18,6		
119,91	678	18,2	—	18,45	0,01388
119,91	678	—	18,7		
130,21	958	18,4	—	18,6	0,01399
130,21	958	—	18,8		
139,92	1150	18,7	—	18,8	0,01400
139,92	1150	—	18,9		

Die Koordinaten der Umwandlungskurve werden durch die Formeln

$$p = 26,87\,(t - 95,4) - 0,042\,(t - 95,4)^2$$

und

$$t = 95,4 + 0,03725\,p + 0,00000213\,p^2$$

mit einer größten Abweichung von 6 kg bezw. 0,5° wiedergegeben.

Entsprechend der abnormen Krümmung der Umwandlungskurve ergibt sich auch für die Abhängigkeit der Volumenänderungen auf der Schmelzkurve eine Abweichung vom gewöhnlichen Ver-

halten: die Volumenänderung ist hier unabhängig vom Druck und der Temperatur, dieselbe beträgt im Mittel 0,01395 ccm. Nimmt man auch für die Umwandlungswärme an, daß dieselbe vom Drucke und der Temperatur unabhängig ist, so wird die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R}$$

integrabel. Man erhält

$$p = \frac{R}{\Delta v} \log_{\text{nat.}} \frac{T}{T_0},$$

wo T_0 die Umwandlungstemperatur beim äußeren Druck $p = 0$ und T die Umwandlungstemperatur beim äußeren Druck p bezeichnet. Berechnet man aus den Koordinaten der Umwandlungskurve die Konstante $R / \Delta v$, so findet man im Mittel 8280 ± 80, hieraus folgt für

$$\Delta v = 0{,}01395 \quad r = 2{,}678 \text{ g-Kal.}$$

mit einer durchschnittlichen Abweichung von ungefähr 1 Proz. vom Mittel. Th. Reicher fand beim Druck $p = 1$ kg

$$\Delta v = 0{,}0126 \quad \text{und} \quad r = 2{,}52 \text{ g-Kal.}$$

Unter $p_{\text{ber.}}$ findet man die mit dem Mittelwert der Konstanten $R / \Delta v$ berechneten Umwandlungsdrucke, deren Übereinstimmung mit den beobachteten nichts zu wünschen übrig läßt.

t	p gef.	$p_{\text{ber.}}$	Δ
100°	120 (20)	121	+ 1
110	388 (25)	380	− 8
120	638 (21)	633	− 5
130	875 (23)	877	+ 2
140	1106 (23)	1117	+ 11
150	1384 (19)	1351	+ 3

Essigsäure.

Die Resultate einer früheren[1]) Untersuchung der Essigsäure sind nur bis zum Druck von 1200 kg richtig. Die Punkte im Diagramm (Fig. 71) geben die früheren Bestimmungen. Bei höheren

[1]) Wied. Ann. **68**, S. 630, 1899.

Drucken sind ganz unrichtige Resultate erhalten worden, was verursacht wurde durch teilweise Mischung von Essigsäure mit Maschinenöl, die nach dem Bruch des Glasgefäßes, in dem sich die Essigsäure befand, eintrat. Die Lage der damals fälschlich gefundenen Gleichgewichtskurven *b* und *c* widerspricht der möglichen Lage solcher Kurven im Tripelpunkt, daher war die Wieder-

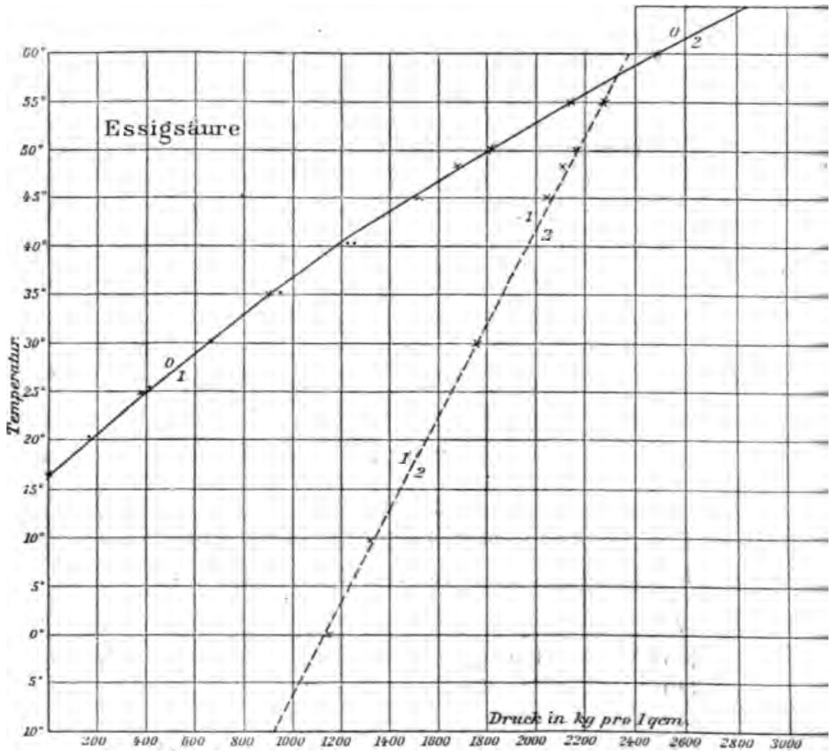


Fig. 71.

holung der Untersuchung der Essigsäure, deren Resultate man in folgender Tabelle findet, notwendig.

Bei den Temperaturen — 21, 0, 10, 20, 40, 46, 48, 55 und 65° wurde das Zustandsfeld bis zu Drucken von 3000 kg nach weiteren Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne auf andere als die durch die beiden Schmelzkurven und die Umwandlungskurve gegebene zu stoßen.

Schmelzkurve (0 1).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
16,65	1	—
24,92	393	(0)
35,05	898	(0)
40,06	1178	(0)
45,02	1488	(20)
48,02	1677	(25)
50,03	1815	(10)
55,01	2160	(20)

Schmelzkurve (0 2).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
60,00	2500	(0)
64,99	2885	(0)
69,98	3210	(40)
70,00	3207	(85)

Umwandlungskurve (1 2).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
-71,0	1	—
-20,7	765	(85)
0,00	1145	(25)
10,01	1333	(70)
19,94	1558	(40)
29,91	1745	(30)
40,06	1965	(30)
45,02	2049	(42)
48,02	2117	(45)
50,03	2170	(20)
55,01	2280	(20)

Die Essigsäure ist im Zustandsfelde von 0—70° und von 1—3000 kg dimorph. Es treten hier zwei Tripelpunkte auf, der eine bei einem sehr kleinen Druck bei 16,65°, in dem der Essigsäuredampf mit der Flüssigkeit und der Kristallart 1 im Gleichgewicht ist, und der andere bei 57,5° und 2330 kg, in dem flüssige Essigsäure mit den Kristallarten 1 und 2 im Gleichgewicht ist. Die Umwandlungskurve läßt sich von 57,5 bis 0° durch eine gerade Linie darstellen, deren Gleichung

$$p = 2330 - 20,9\,(57,5 - t)$$

ist. Die beiden unterhalb 0° bestimmten Umwandlungspunkte bei — 20,7° und 765 kg und bei — 71,0° und 1 kg, von denen der letztere dilatometrisch bestimmt wurde, gehören aller Wahrscheinlichkeit nach anderen Umwandlungen als denen, welche die Umwandlungskurve zum Ausdruck bringt, an.

Die Schmelzkurve (0 2) ist nicht genügend weit verfolgt worden, um ihre Krümmung mit Sicherheit beurteilen zn können, die Gleichung

$$t = - 57,5 + 0,0146\,(p - 2330)$$

gibt ihren anfänglichen Verlauf. Die Schmelzkurve (0 1) krümmt sich wie gewöhnlich zur Druckachse, die Gleichung

$$t = 16,65 + 0,0220\,p - 0,000\,001\,97\,p^2$$

gibt ihren Verlauf wieder.

Jodmethylen.

Ausgearbeitet mit R. Hollmann.

Die Menge des Jodmethylens betrug 100 g, dieselbe wurde in einem Glasgefäß unter Quecksilberabschluß in den Druckzylinder gebracht und von Quecksilber umgeben. Als druckübertragende Pumpenflüssigkeit diente über 0° Rizinusöl, unterhalb 0° wurde Toluol benutzt, weil das Rizinusöl bei — 21° unter Drucken höher als 2000 kg kristallisiert, wobei eine im Verhältnis zur Kristallisationswärme große Volumenkontraktion eintritt.

Das Zustandsfeld zwischen — 20° bis + 60° und von 1 bis 3200 kg Druck wurde von 10 zu 10° nach Zustandsänderungen abgesucht. Die den gefundenen Zustandsänderungen entsprechenden Gleichgewichtsdrucke sind in der folgenden Tabelle, geordnet nach Gleichgewichtskurven, zusammengestellt. Neben den Gleichgewichtsdrucken finden sich die Differenzen der beiden Enddrucke, die sich einstellen, wenn bei konstantem Volumen die Zustandsänderungen in verschiedenen Richtungen verlaufen, es sind die Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck liegt. Die mit einer Asteristik gekennzeichneten Koordinaten wurden in einem kleinen Druckapparat mit einem Doppelmanometer bis 500 kg bestimmt. Der Schmelzpunkt beim Druck 1 kg wurde mit einem in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometer und die Umwandlungstemperatur bei 1 kg Druck nach dem dilatometrischen Verfahren mit Quecksilber als Hilfsflüssigkeit bestimmt.

Schmelzkurve (01).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
5,73	1	—
7,11	84	(10)*
8,12	154	(5)

Schmelzkurve (03).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
45,04	2140	(10)
55,01	2747	(5)
60,00	3045	(10)
†45,04	2134	(2)
†50,02	2450	(2)
†55,02	2750	(0)
†60,00	3055	(0)

Schmelzkurve (02).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
9,12	208	(3)
10,12	242	(20)
15,12	482	(0)
20,13	750	(0)
25,11	1000	(0)
30,09	1271	(2)
35,05	1527	(5)
40,06	1820	(0)

Umwandlungskurve (1 4).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
−6,5 ±0,5	1	—
0,00	187	(44)*
3,10	257	(10)
4,10	265	(50)*
6,11	282	(16)
8,12	347	(10)

Umwandlungskurve (34).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
40,06	2055	(40)
45,04	2375	(10)
47,53	2500	(25)

Umwandlungskurve (21).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
9,12	259	(22)*

Umwandlungskurve (2 4).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
8,12	252	(20)
9,12	329	(25)*
15,12	700	(60)
20,13	1065	(68)
25,11	1332	(65)
30,09	1600	(90)
35,05	1745	(60)
†10,12	352	(20)
†15,12	695	(20)
†25,11	1317	(5)
†35,05	1775	(40)

Umwandlungskurve (2 3).

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg pro 1 qcm	
40,06	1938	(75)
†40,06	1935	(20)

† Diese Koordinaten wurden an einem anderen Präparat, das denselben Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg wie das erste hatte, bestimmt.

Es sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Differenzen der Enddrucke bei Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke auf den Schmelzkurven bedeutend kleiner als auf den Umwandlungskurven, weil die sekundären Druckänderungen dort schneller vor sich gehen als hier. Das hängt aber mit der Größe der Volumenänderung, die bei der Schmelzung viel größer ist als bei den Umwandlungen, zusammen. Die Kolbenverschiebung bei der Schmelzung von 93,72 g Methylenjodid betrug 4,47 cm, der Anfangsdruck vor und nach der Schmelzung 300 kg und die Badtemperatur 10,1°. Bei derselben Badtemperatur betrug die Kolbenverschiebung bei der Umwandlung derselben Menge der Kristallart 4 in die Kristallart 2 beim Anfangs- und Enddruck von 400 kg 0,60 cm. Hieraus ergibt sich, wenn während der Zustandsänderungen keine Filtrationsverluste im Kolben mit beweglichem Stempel stattfanden, Δv pro 1 g für die Schmelzung der Kristallart 2 zu 0,0284 ccm und für die Umwandlung der Kristallart 4 in 2 zu 0,0038 ccm.

Die Zustandsfelder.

Das Jodmethylen ist im untersuchten Zustandsgebiet tetramorph. Die Zustandsfelder, auf denen jede dieser vier Kristallarten absolut stabil ist, übersieht man auf Figur 72. Außer diesen

vier Kristallarten bilden sich in den Zustandsgrenzen des Diagrammes keine weiteren Kristallarten. Die Zustandsfelder dreier Kristallarten sind schmale Streifen, die sich zwischen den ausgebreiteten Zustandsfeldern der Flüssigkeit und der Kristallart 4

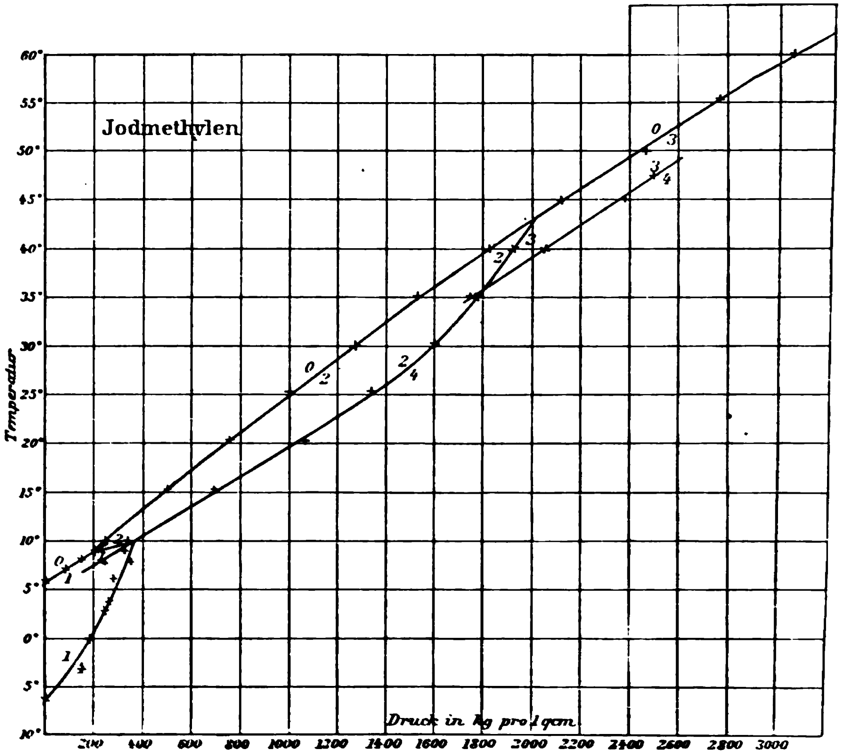


Fig. 72.

hinziehen. Infolgedessen schmilzt die Kristallart 4 nicht, ohne sich vorher einer Umwandlung unterzogen zu haben.

Die Grenzen der Zustandsfelder.

1. Das Zustandsfeld der Kristallart 1 wird von ihrer Dampfspannungskurve, die für den gewählten Druckmaßstab mit der T-Achse zusammenfällt, von der Schmelzkurve (1 0) und den Umwandlungskurven (12) und (14) umgrenzt.

2. Das Zustandsfeld der Kristallart 2 wird von der Schmelzkurve (0 2) und den drei Umwandlungskurven (12), (24) und (23) umgrenzt.

3. Das Zustandsfeld der Kristallart 3 ist nicht vollständig umschrieben worden, seine bekannten Grenzen sind die Schmelzkurve (0 3) und die Umwandlungskurven (23) und (34).

4. Auch das Zustandsfeld der Kristallart 4 ist nur teilweise umschrieben worden. Seine bekannten Grenzen sind die Dampfspannungskurve der Kristallart 4, die im Diagramm mit der T-Achse zusammenfällt, und die Umwandlungskurven (14), (24) und (34).

Die Tripelpunkte.

Es sind sechs Tripelpunkte realisiert worden, in denen folgende Phasen bei folgenden Drucken und Temperaturen im Gleichgewicht sich befinden.

1. Bei einem Druck von einigen 0,0001 kg und der Temperatur 5,71 ° sind im Gleichgewicht der Dampf, die Flüssigkeit und die Kristallart 1.

2. Bei einem noch kleineren Druck und der Temperatur — 6,5 ° ist der Dampf im Gleichgewicht mit den Kristallarten 1 und 4.

3. Bei dem Druck 210 kg und der Temperatur 9,1 ° ist die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit den Kristallarten 1 und 2.

4. Bei einem etwas höheren Druck, 360 kg und der Temperatur 10,0 °, sind die Kristallarten 1, 2 und 4 miteinander im Gleichgewicht.

5. Beim Druck 2020 kg und der Temperatur 43,1 ° sind im Gleichgewicht die Flüssigkeit und die Kristallarten 2 und 3.

6. Beim Druck 1790 kg und der Temperatur 35,5 ° sind die Kristallarten 2, 3 und 4 miteinander im Gleichgewicht.

Die Kenntnis der Lage dieser Tripelpunkte genügt, um das Diagramm in seinen Hauptzügen zu entwerfen, bei der Ausarbeitung des Diagrammes ergibt sich aber die Lage der Tripelpunkte fast ganz zuletzt. Die Lage der Gleichgewichtskurven in den Tripelpunkten entspricht, wovon man sich durch Besichtigung des Diagrammes überzeugen kann, der Regel, welche fordert, daß die Verlängerung einer Gleichgewichtskurve absoluter Stabilität zwischen zwei Grenzkurven absoluter Stabilität fällt. Nur von einer der Gleichgewichtskurven ist ein Stück, das nicht absolut stabilen Gleichgewichten entspricht, realisiert worden, nämlich das über den Tripelpunkt 1, 2, 4 hinaus verlängerte Stück der Umwandlungskurve (24).

Die Umwandlungen bei Druckänderungen.

Erniedrigt man den Druck, beginnend von einem Druck, unter dem die Kristallart 4 absolut stabil ist, so verdampft bei genügender Druckerniedrigung dieselbe unterhalb — 6,5°, ohne vorher eine Zustandsänderung erlitten zu haben. Oberhalb dieser Temperatur treten aber vor der Verdampfung von — 6,5 bis +5,7° eine, in dem großen Temperaturintervall von 5,7—65° im allgemeinen zwei Zustandsänderungen, eine Umwandlung und die Schmelzung, aber zwischen den Temperaturen 35—43° und zwischen 8 und 9° drei Zustandsänderungen ein. Erniedrigt man zwischen 8,0 und 9,1° den Druck unter den der Umwandlungskurve (14), so bilden sich spontan in den Kristallen 4 nicht Kerne der Kristallart 1, sondern die der Kristallart 2, obwohl man sich im Gebiet absolut stabiler Zustände der Kristallart 1 befindet; wird dann der Druck unter die Fortsetzung der Umwandlungskurve (24) erniedrigt, so tritt erst jetzt die Bildung der Kristallart 1 ein, in die sich bei weiterer Druckerniedrigung zwischen 9,0 und 9,5° die Kristallart 2 umwandelt, um dann schließlich zu schmelzen. Bewegt sich der Druck bei steigender Temperatur, während die Phasen 1 und 4 vorhanden sind, auf der Umwandlungskurve (14), so können auch oberhalb 8° die dieser Kurve entsprechenden Gleichgewichte realisiert werden.

Die Gestalt der Gleichgewichtskurven.

Ein Teil der Gleichgewichtskurven ist so kurz, daß zur Feststellung ihrer Krümmung viel genauere Messungen ihrer Koordinaten nötig wären, diese Kurven und ihre Gleichungen sind:

$$(01)\ t = 5{,}73 + 0{,}0164\,p,$$
$$(12)\ t = 8{,}10 + 0{,}0127\,(p - 210),$$
$$(23)\ t = 35{,}5 + 0{,}033\,(p - 1790).$$

Zwei der Gleichgewichtskurven sind nicht genügend weit verfolgt worden, um ihre Krümmung ermitteln zu können, es sind:

$$(03)\ t = 43{,}1 + 0{,}0163\,(p - 2020),$$
$$(34)\ t = 35{,}5 + 0{,}0168\,(p - 1790).$$

Die Umwandlungskurven (14) und (24) krümmen sich zur T-Achse. Diese Krümmung ist bisher nur bei der Umwandlungskurve des Schwefels und bei einer Umwandlungkurve des Ammoniumnitrats gefunden worden. Die Umwandlungskurve des Schwefels konnte durch die Gleichung

$$p = \frac{R}{\Delta v} \log \text{nat} \frac{T}{T_0},$$

wo der Quotient $R / \Delta v$ auf der Umwandlungskurve unveränderlich ist, weil es sowohl R als auch Δv sind, dargestellt werden. Auch die Umwandlungskurve (14) kann durch denselben Ausdruck

$$p \doteq 15888 \log \frac{T}{266{,}5}$$

wiedergegeben werden. Allerdings sind die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Drucken etwas größer als die Grenzen der einzelnen Gleichgewichtsdrucke, doch ist die Umwandlungstemperatur beim Druck 1 kg nicht genügend sicher bekannt, um in dieser Angelegenheit zu einer sicheren Entscheidung zu kommen.

Auch die Gleichgewichtsdrucke der Kurve (24) können bis 27^0 durch eine ähnliche Formel dargestellt werden,

$$p - 364 = 43746 \log \frac{T}{283{,}0}.$$

Doch versagt die Formel bei höheren Temperaturen. Da eine weitere Umwandlungskurve, welche die schnelle Änderung der Richtung der Kurve (24) zwischen 25 und 30^0 auf das Auftreten eines Tripelpunktes zurückführen könnte, nicht gefunden wurde, so ist wohl anzunehmen, daß auf dieser Kurve $\Delta v / R$ anfangs unverändert bleibt, aber über 25^0 abzunehmen beginnt. Schließlich ist für die Schmelzkurve (0 2) die diesen Kurven eigentümliche Krümmung zur Druckachse im Diagramm deutlich ersichtlich. Die Formel

$$t - 9{,}12 = 0{,}0210 (p - 208) - 0{,}00000115 (p - 208)^2$$

gibt den anfänglichen Verlauf der Schmelzkurve bei 25^0 wieder.

Phosphoniumchlorid.

J. Ogier und H. J. van't Hoff haben über die Dampfspannung dieses Stoffes als Flüssigkeit und in Form von Kristallen einige Daten gegeben, die es wünschenswert erscheinen ließen, das Zustandsdiagramm dieses Stoffes näher kennen zu lernen. Nach J. Ogier[1]) bilden sich aus einem Gemisch der Gase Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff unter dem Druck von 20 Atm. bei 14^0 die Kristalle des Phosphoniumchlorids, welche bei $+ 20^0$

[1]) J. Ogier, Annales de chim. et de phys. (5) 20, S. 65, 1880.

schmelzen. H. J. van't Hoff[1]) gibt an, daß gegen 25° die Schmelzung des Phosphoniumchlorids eintritt und zwischen 50° und 51° bei einem Druck von 80—90 Atm. die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit verschwindet, worauf bei Abkühlung die Nebelbildung eintritt.

Da beim Phosphoniumchlorid die kritische Temperatur und der Schmelzpunkt nur um 25° nach H. J. van't Hoff auseinanderliegen, so war wahrscheinlich hier die Möglichkeit vorhanden, die Kristalle des Phosphoniumchlorids oberhalb der kritischen Temperatur im hyperkritischen Zustandsgebiete zu realisieren, was bei der Kohlensäure[2]) nicht ausgeführt wurde, da die Schmelzkurve der Kohlensäure II bei der kritischen Temperatur die der p-Achse Parallele bei 4200 kg durchschneidet.

Die Schmelzkurve des Phosphoniumchlorids.

Die Hauptschwierigkeit, die bei der Feststellung der Schmelzkurve dieses Stoffes zu überwinden ist, besteht in der Einführung desselben in den Druckapparat. Nachdem festgestellt war, daß der Dampfdruck der Kristalle bei — 40° 272 mm Quecksilber betrug, wurde in folgender Weise verfahren.

Ein weites Glasrohr, an dessen Enden zwei enge angeschmolzen waren, wurde mit einem T-Rohr, durch das einerseits ein Strom von Phosphorwasserstoff, entwickelt durch Kalilauge aus Jodphosphonium und getrocknet durch Abkühlung auf — 20°, andererseits ein Strom trockenen Chlorwasserstoffes strich, verbunden. Nach Abkühlung jenes weiten Rohres durch Kohlensäureschnee kondensierten sich in demselben die beiden Gase zu einer weißen Masse. Im Laufe von 2 Stunden betrug die Menge des gebildeten Phosphoniumchlorids gegen 10 g. Währenddessen war der mit Quecksilber gefüllte Druckzylinder auf — 40° abgekühlt worden, so daß das Quecksilber in demselben schließlich flüssig war, jedoch eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkte besaß.

Nachdem nun die Röhre mit dem Phosphoniumchlorid an einem Ende geschlossen und gewogen war, wurde dieselbe in das Quecksilber des Druckzylinders untergetaucht, auf das geschlossene Ende der Röhre ein Glasrohr mit Gummipolstern zum Nieder-

---

[1]) H. J. van't Hoff, Über das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung Ber. d. deuts. chem. Ges. 18, S. 2088, 1885.

[2]) Wied. Ann. 68, S. 570, 1899.

halten des Rohres mit der Füllung im Quecksilber geschoben, der Druckzylinder möglichst schnell geschlossen und mit der Druckpumpe verbunden. War der Druckzylinder richtig temperiert, so trat während dieser Manipulationen kein Verlust an Phosphoniumchlorid ein.

Die Bestimmung der Menge des Phosphoniumchlorids ist mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die von der Kondensation von Wasserdampf auf dem kalten Rohr herrührt. Um diesen Fehler möglichst zu verringern, wurde zuerst das abgekühlte leere Gefäß gewogen, während der Füllung in einem Kästchen, umgeben von Kohlensäureschnee und Filz, geschützt vor Wasserdampf, gehalten und schließlich wieder gewogen. Es war beabsichtigt, zum Schluß der Schmelzdruckbestimmungen die Gewichtsbestimmung des Phosphoniumchlorids durch eine Chlorbestimmung in demselben zu kontrollieren, doch gelang es nicht, das Rohr ohne Stoffverlust dem Druckapparat zu entnehmen.

Der Umstand, daß beim Durchleiten der beiden Gase durchs kalte Rohr es natürlich nicht möglich ist, dieselben in genau äquivalenten Mengen in das Rohr zu führen, kann einen schließlichen Überschuß einer der beiden Komponenten des Phosphoniumchlorids von nicht mehr als 0,001 der Gesamtmenge verursacht haben.

Daß der untersuchte Stoff den Anforderungen, die man an seine chemische Homogenität zu stellen hat, genügt, geht ferner aus der Tatsache hervor, daß bei 50,03° der Schmelzdruck zu 748 kg, wenn $^1/_{20}$ des Stoffes geschmolzen war, und zu 750 kg, wenn etwas über die Hälfte desselben geschmolzen war, gefunden wurde.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit zwei verschiedenen Füllungen angestellt. Während der Ausführung der ersten hatte sich im Glasrohr ein Sprung gebildet, durch den das geschmolzene Phosphoniumchlorid in das den Druck übertragende Rizinusöl, oder umgekehrt, gedrungen sein konnte. Bei der Aufsuchung der Schmelzdrucke dieser Füllung war nur wenig, gegen $^1/_{20}$ der Gesamtmenge des Stoffes, geschmolzen worden. Nach Ausführung der zweiten Versuchsreihe war das Glasgefäß heil geblieben. Beim Aufsuchen der Schmelzdrucke wurde hier gewöhnlich $^1/_4$ des Stoffes geschmolzen. Schließlich wurden die Volumenänderungen beim Schmelzen bestimmt. Die Übereinstimmung der mit verschiedenen Füllungen angestellten Bestimmungen be-

weist, daß eine Lösung des bei der ersten Füllung eventuell zum Phosphoniumchlorid gedrungenen Rizinusöls nicht stattgefunden hat.

Die Tabellen I und II, entsprechend den beiden Versuchsreihen mit verschiedenen Füllungen, enthalten die Koordinaten der Schmelzkurve des Phosphoniumchlorids. Neben jedem Schmelzdruck findet man in Klammern die Differenzen der Enddrucke, die sich 5—15 Minuten, nach einer Volumenvergrößerung bezw. Volumenverkleinerung einstellen, wenn im Glasgefäß beide Phasen des Phosphoniumchlorids: Kristalle und Flüssigkeit, bezw. hyperkritischer Dampf vorhanden sind. Innerhalb dieser durch jene Differenzen angegebenen Grenzen liegt der wahre Schmelzdruck. In den Tabellen ist als wahrer Schmelzdruck das Mittel jener beiden Enddrucke angegeben.

Tabelle I.

erste Füllung:			Wiederholung:		
$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg pro 1 qcm		$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg pro 1 qcm	
32,07	160	(15)	33,05	190	(5)
37,56	320	(5)	41,05	443	(0)
41,06	454	(22)	51,03	791	(5)
46,04	601	(3)	54,00	910	(5)
51,03	793	(10)	61,00	1183	(10)
57,01	1000	(5)	64,99	1380	(35)
59,00	1103	(10)	69,98	1579	(38)
61,00	1203	(30)			

Tabelle II.

zweite Füllung:		
$t_{\text{kor.}}$	$p_{\text{kor.}}$ kg pro 1 qcm	
50,03	750	(7)
67,98	1485	(25)
74,68	1765	(10)
79,98	2005	(30)
85,00	2235	(10)
90,00	2475	(10)
99,00	2885	(10)

Legt man durch die Punkte mit den niedrigsten Druckkoordinaten eine Gerade, so schneidet dieselbe die Ordinate für den Druck 50 kg bei 28,4°, während die Dampfspannungskurven des flüssigen und kristallisierten Phosphoniumchlorids

sich beim Druck von 50 kg und der Temperatur 28,5° schneiden. Die Schmelzkurve trifft also, wie notwendig, in den Schnittpunkt der beiden Dampfspannungskurven ein.

Bis 1500 kg kann die Schmelzkurve durch eine parabolische Formel (I) wiedergegeben werden, eine Formel (II) derselben Form genügt auch zur Wiedergabe der Schmelzkurve zwischen 1500 und 3000 kg, doch ist der die Krümmung der Kurve bestimmende zweite Koeffizient der Formel (II) nur halb so groß wie derjenige der Formel (I) für kleinere Drucke.

$$\text{(I)}\ t = 28{,}5 + 0{,}0329\,(p - 50) - 0{,}00000366\,(p - 50)^2$$

$$\text{(II)}\ t = 28{,}5 + 0{,}0295\,(p - 50) - 0{,}00000159\,(p - 50^2)$$

Tabelle III.

p	$t_{gef.}$	$t_{ber.}$ (I)	$t_{ber.}$ (II)
50	28,5	—	—
550	44,2	44,1	—
1050	57,9	57,7	—
1550	69,2	69,7	69,1
2050	81,0	—	81,0
2550	91,0	—	92,1
3050	102,4	—	102,6

Die zweite Formel würde auf ein Maximum der Schmelzkurve bei 9000 kg und 164° deuten. Bei 10° und bei 50° wurde das Zustandsfeld von 3000 kg bis 1 kg, bezw. bis zur Schmelzkurve nach weiteren Zustandsänderungen abgesucht, ohne aber auf eine weitere Umwandlungskurve zu stoßen.

Die Volumenänderungen und Schmelzwärmen.

Es wurden ferner noch die Volumenänderungen beim Schmelzen und Kristallisieren bestimmt. Da sich das Phosphoniumchlorid als Flüssigkeit oder als hyperkritischer Dampf nur wenig unterkühlen läßt, so wurden die Anfangs- und Enddrucke fast auf der Schmelzkurve gewählt und dieselben erst kurz vor Beginn der Schmelzung, nachdem alles vollständig kristallisiert war, oder vor der Kristallisation, nachdem alles verflüssigt war, hergestellt. Durch diese geringfügige Änderung des Verfahrens ist der Fehler, mit dem die Volumenänderungen Δv behaftet sind, um nicht mehr als das Doppelte des maximalen Fehlers beim früheren Verfahren (gegen 1 Proz.) gestiegen.

Tabelle IV.

Menge des Phosphoniumchlorids 11,45 g.
Querschnitt des Kolbens 0,5945 qcm.

Badtemp. kor.	Anfangs- und Enddrucke kor. kg		Kolbenverschiebungen in cm		Δv pro 1 g in ccm
40,06	373	b. d. Schm.	13,92	14,05	0,7305
—	—	b. d. Krist.	14,18		
—	—	b. d. Schm.	14,00	14,10	
—	—	b. d. Krist.	14,20		
—	—	b. d. Schm.	13,99		
50,03	743	b. d. Krist.	12,36	12,11	0,6345
—	—	b. d. Schm.	11,87		
—	—	b. d. Krist.	12,10	12,22	
—	—	b. d. Schm.	12,34		
60,00	1158	b. d. Schm.	10,94	11,12	0,5773
		b. d. Krist.	11,34		

Führt man die Werte Δv und die von dT/dp in die Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R}$$

ein, so erhält man die Schmelzwärmen auf der Schmelzkurve, gemessen in mechanischem Maß, aus denen sich dann durch Division durch 43 die Schmelzwärmen r, gemessen in Kalorien, ergeben.

Tabelle V.

t	40,0	50,0	60,0
Δv	0,730	0,634	0,577
dT/dp aus Formel (I)	0,0298	0,0273	0,0243
dT/dp graphisch	0,0284	0,0276	0,0235
r Formel (I)	178,4	174,6	184,0
r mit dT/dp graphisch	186,9	173,0	189,8

Wie immer nimmt Δv auf der Schmelzkurve mit steigender Temperatur ab, aber nicht, wie sonst gewöhnlich, proportional der Temperatur, sondern langsamer. Dem entspricht auch eine Abnahme der Krümmung der Schmelzkurve bei höheren Drucken. Die Schmelzwärme ändert sich bei einer Änderung der Temperatur auf der Schmelzkurve von 20°, wobei Δv um 21 Proz. abnimmt, um nicht mehr als 3 Proz. Die mögliche Änderung der Schmelzwärme in noch engere Grenzen zu schließen gestattet die Unsicherheit der dT/dp-Werte nicht.

Die Formel

$$\frac{d^2 T}{dp^2} = \frac{1}{R}\left(\frac{dT}{dp}\right)(\Delta v - \beta T), \text{ wo } \beta = \left(\frac{d\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_T \Delta v}{dT}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p \Delta v}{dT} \text{ ist,}$$

gibt für $T = 313$, $R = 7673$, $dT/dp = 0{,}0298$, $\Delta v = 0{,}73$ und $\beta = 0{,}096$ einen d^2T/dp^2 Wert von $-0{,}0000091$, während sich aus der Formel (I)

$$\frac{d^2T}{dp^2} = -\ 0{,}0000073$$

ergibt. Es stimmt also die Krümmung der Schmelzkurve mit der Abnahme von Δv auf der Schmelzkurve überein.

Die Dampfspannungskurven des kristallisierten Phosphoniumchlorids und die seiner Schmelze.

1. Die Dampfspannungskurven wurden nach dem Verfahren, das bei der Bestimmung der Schmelzdrucke angewandt wurde, bestimmt. Nach einer Volumenverkleinerung des Zweiphasensystems wurde der Druckabfall während 15 Minuten bei konstanter Badtemperatur verfolgt und nach einer Volumenvergrößerung der Anstieg des Druckes. Aus den beiden Enddrucken wurde das Mittel genommen, ihre Differenz befindet sich in Klammern neben dem Mittel. Die Bestimmungen wurden im Cailletetapparat mit einem Doppelfedermanometer, dessen Korrektionen mit dem Taitmanometer ermittelt waren, von Herrn A. Bogojawlensky ausgeführt. Das Thermometer war in 0,2° geteilt Ein Teilstrich des Manometers entsprach 2,5 Atm. Die Dampfspannungskurve der Kristalle wurde von 0° bis zum Tripelpunkt bei 28,5° und die der Schmelze vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt verfolgt.

Tabelle VI.

Dampfspannungen der Kristalle.

$t^0_{kor.}$	$p_{kor.}$ Atm.		$p_{kor.}$ Atm.	
0,0	9,1	(1,2)	8,7	(2,5)
5,0	10,9	(0,7)	10,9	(0,5)
9,6	13,0	(0,0)	13,0	(0,0)
12,8	17,4	(0,2)	17,4	(0,3)
15,0	19,0	(0,5)	20,1	(0,4)
18,05	23,7	(0,5)		
18,2	22,6	(0,2)	22,6	(0,3)
20,0	25,9	(0,2)		
22,8	32,0	(0,0)	32,0	(0,0)
25,0	37,6	(0,2)		
28,0	46,6	(2,9)	46,6	(0,2)
28,2	48,7			

Dampfspannungen der Flüssigkeit.

$t^0_{kor.}$	$p_{kor.}$ Atm.	
25,0	45,0	(0,5)
30,0	50,2	(0,5)
32,4	52,9	(0,8)
35,0	55,4	(0,8)
40,3	60,5	(1,0)
45,1	67,6	(0,2)
48,8	74,2[1])	
50,1	75,0[2])	

Die Dampfspannungen waren, offenbar wegen Gegenwart nicht erheblicher Beimengungen, die sich hauptsächlich beim Zuschmelzen des Gefäßes gebildet hatten, nicht unabhängig von der Größe des Volumens. Die Bestimmungen beziehen sich auf ein und dasselbe Volumen, das so groß gehalten wurde, daß die Quecksilberkuppe deutlich sichtbar war.

Im Diagramm Fig. 73 überblickt man alle drei Umwandlungskurven in der Nähe des Tripelpunktes, nämlich die Dampfspannungskurve des Kristalls, die Dampfspannungskurve der Flüssigkeit und die Schmelzkurve.

Die beiden Dampfspannungskurven des Kristalls und seiner Schmelze schneiden sich im Tripelpunkt unter einem ungewöhnlich großen Winkel, was daher rührt, daß hier das spezifische Volumen des Dampfes ungewöhnlich klein und die Schmelzwärme ungewöhnlich groß ist. Das flüssige Phosphoniumchlorid konnte etwas unterkühlt werden, so daß die Differenz der Dampfspannungen des Kristalls und seiner Schmelze bei derselben Temperatur gemessen werden konnte. Bei 25° beträgt dieser Unterschied, den V. Regnault beim Wasser, wo das spezifische Volumen des Dampfes sehr viel größer ist als hier, nicht konstatieren konnte, rund 8 Atm.

2. Ferner wurden noch die Dampfspannungen von — 80° bis — 20° bestimmt. Nachdem gegen 2 g Phosphoniumchlorid in einem Rohr von 5 ccm Inhalt durch Abkühlung eines Stromes von Phosphorwasserstoff, gemischt mit Chlorwasserstoff, konden-

[1]) Beim Erwärmen verschwindet bei diesem Zustandspunkt der Meniskus, [2]) beim Abkühlen findet bei diesem Zustandspunkt die Nebelbildung statt. Diese Resultate stehen mit der Angabe von van't Hoff, der den kritischen Punkt bei 50° zwischen 70—80 Atm. fand, im Einklang.

siert waren, wurde das Rohr an einem Ende geschlossen, am anderen mit einem offenen Quecksilbermanometer verbunden und in ein Dewargefäß mit Alkohol und überschüssiger fester Kohlensäure getaucht. Während das Gefäß sich langsam erwärmte, wurde der Druck über dem Phosphoniumchlorid und die Temperatur des Bades gemessen.

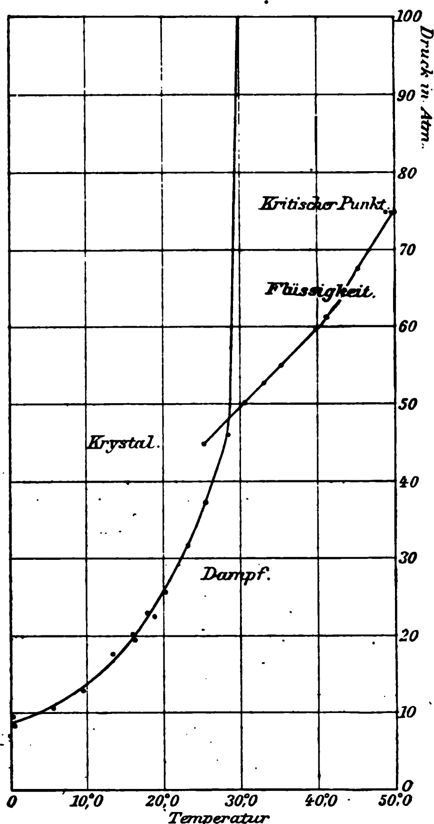


Fig. 73.

Das sich bei — 80° kondensierende Phosphoniumchlorid ist eine weiße Masse, ohne deutlich kristallinisches Gefüge. Gegen — 20° wurde bemerkt, daß der größte Teil der weißen Masse sich in sehr schöne diamantglänzende Kristalle, die sich bei der Kondensation des Gasgemenges durch Drucksteigerung oberhalb 0° immer sofort bilden, umgewandelt hatte.

Nach der Erwärmung bis 0° wurde das Gefäß nochmals in der Alkohol Kohlensäuremischung abgekühlt und während der Erwärmung wurden die Drucke und Temperaturen notiert. Es ergab sich, daß unterhalb — 41° die Dampfspannung der weißen Masse durchweg niedriger war als die der Kristalle. Oberhalb — 41° fielen die Drucke über den Kristallen und der ursprünglich weißen Masse innerhalb der Fehlergrenzen zusammen, und zwar in der Weise, daß ebenso häufig der eine Druck den anderen übertraf als das Gegenteil stattfand. Die größten Abweichungen, also Fehler, betrugen hier

6 mm, während bei — 50° die Differenz der Drucke über den Kristallen und der weißen Masse 18 mm beträgt.

Die folgenden Daten sind der graphischen Darstellung einer großen Anzahl von Einzelbestimmungen der Herren A. Bogojawlensky und W. Ciechonski entnommen.

Tabelle VII.

	Dampfdruck über der weißen Masse	Dampfdruck über den Kristallen
— 80,0°	7,8 mm Quecks.-Druck	9,6 mm Quecks.-Druck
— 70,0	18,0	20,2
— 60,0	50,4	62,0
— 50,0	122,4	140,4
— 45,0	196,0	186,4
— 40,0	284	
— 35,0	426	
— 30,0	603	
— 25,0	943	
— 20,0	1260	
— 15,0	1924	

Es verdient Beachtung, daß die weiße Masse, das Kondensationsprodukt beider Gase, eine niedrigere Dampfspannung hat, also stabiler ist, als die schönen Kristalle, in welche sich die weiße Masse bei — 41° offenbar verwandelt. Ist die weiße Masse amorph, was sich aber mit Sicherheit nicht behaupten läßt, so liegt bei —41° ein Tripelpunkt vor, in dem der Dampf, die Kristalle und die amorphe Masse im Gleichgewicht sind. Auf die Möglichkeit eines solchen Tripelpunktes, den man als zweiten Schmelzpunkt zu bezeichnen hätte, wurde vom Verfasser früher[1]) hingewiesen. Da die nähere Untersuchung der fraglichen Umwandlung beim Phosphoniumchlorid sehr unbequem ist, so müßte man, um analoge Verhältnisse gründlich untersuchen zu können, diese bei ähnlichen Stoffen aufzufinden suchen.

Resultate.

Tabelle VIII gibt einige Punkte der drei durchmessenen Gleichgewichtskurven; auf der Druckachse sind die Quadratwurzeln aus den Drucken aufgetragen, um die drei Kurven in einem möglichst kleinen Diagramm Fig. 74 leicht übersichtlich darstellen zu können.

---

1) Wied. Ann. 62, S. 293, 1897.

Tabelle VIII.

Dampfdrucke der Kristalle	p kg	$\sqrt{p}$	Dampfdrucke der Flüssigkeit	p kg	$\sqrt{p}$
0°	8,7	2,9	30°	48,8	7,0
10	13,6	3,7	40	58,5	7,7
20	25,2	5,1	49,5	72,4	8,6
28,5	47,3	6,9			

Schmelzkurve

	p kg	$\sqrt{p}$
44,2°	550	23,4
57,9	1050	32,4
69,2	1550	39,4
81,0	2050	45,3
91,8	2550	50,5
102,4	3050	55,2

1. Die Lage der drei Gleichgewichtskurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte, da die Verlängerung jeder derselben in das Gebiet nicht absolut stabiler Zustandsfelder zwischen

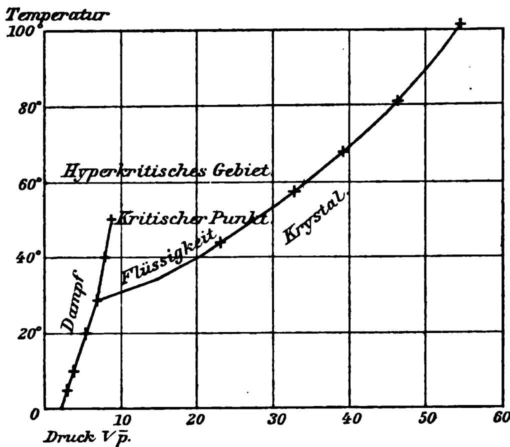


Fig. 74.

zwei Umwandlungskurven absoluter Stabilität fällt. Diagramm Fig. 73.

2. Man bemerkt, daß die Schmelzkurve sich weit über die der Druckachse Parallele, welche durch den Endpunkt der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, den kritischen Punkt, geht, erstreckt.

Der Schnittpunkt dieser Parallelen mit der Schmelzkurve ist, wie zu erwarten war, durch keine Richtungsänderung der Schmelzkurve markiert. Daraus würde folgen, daß auch die Volumenänderungen und die Schmelzwärmen beim Schmelzen zur Flüssigkeit oder zum hyperkritischen Dampf sich in jenem Punkte nicht anders ändern, als auf anderen benachbarten Punkten der Schmelzkurve.

3. Für alle drei Umwandlungskurven ist die Krümmung der Kurven die normale, das heißt $d^2 T / dp^2$ ist negativ. Dem $(T, \sqrt{p})$ Diagramm ist das allerdings nicht zu entnehmen, da hier die normale Krümmung zur Druckachse in die entgegengesetzte übergeht.

4. Die Volumenveränderung beim Schmelzen beträgt im Tripelpunkt gegen 0,87 ccm pro 1 g, sie ist also über 5 mal größer als die größte bisher bekannte Volumenänderung, nämlich beim Naphtalin. Auch die Schmelzwärme 180 g-cal. pro 1 g ist über doppelt so groß als die größte bisher bekannte Schmelzwärme, die des Wassers. Der Grund für diese abnormen Verhältnisse ist in dem Umstande, daß das Phosphoniumchlorid nicht ohne Dissoziation schmilzt, zu suchen.

Die Tatsache, daß es Stoffe gibt, deren Schmelzkurve weit ins hyperkritische Gebiet sich erstreckt, wäre bei astrophysischen Hypothesen zu berücksichtigen. Es ist möglich, daß durch starke Drucksteigerung eine Flüssigkeit in das Zustandsfeld seiner Kristalle kommen kann, tritt nun spontane Kristallisation ein, so wäre es möglich, daß durch dieselbe die Temperatur gewisser Stoffe ganz enorm, weit über die kritische Temperatur, bis auf einen Punkt der Schmelzkurven steigen könnte; dasselbe könnte auch bei einer Druckverminderung eintreten, wenn der Druck den des maximalen Schmelzpunktes bedeutend übertrifft.

Kohlensäure.

Die käufliche, einer Stahlflasche entnommene Kohlensäure wurde in einer Holzform zu einem durchscheinenden Zylinder[1]) von 80 ccm Inhalt zusammengeschlagen, in Schreibpapier gewickelt und in den Versuchszylinder geschoben. Als Pumpenflüssigkeit diente ein Gemisch von 4 Teilen Glyzerin und 1 Teil Wasser. Als einmal bei -20^0 der Versuchszylinder geöffnet

[1]) H. Landolt, Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. 17, S. 420, 1884.

wurde, erwies sich, daß das Glyzerin kaum die oberste Lage Schreibpapier, nachdem ein Druck von 4000 kg geherrscht, durchfeuchtet hatte. Dieser Umstand, sowie der, daß die Schmelzkurve der Kohlensäure auf den von Villard und Jerry[1]) bei — 56,7° und 5,1 Atm. bestimmten Schmelzpunkt der Kohlensäure hinweist, machen es sehr unwahrscheinlich, daß sich ein Teil der Glyzerinwassermischung in der flüssigen Kohlensäure gelöst hat. Hierfür spricht ferner auch der Umstand, daß die Einstellungen der Schmelzdrucke nicht so wie bei einem Gemisch, sondern so wie bei einem homogenen Stoff vor sich gehen. Die Bestimmungen wurden bei der niedrigsten Temperatur jeder der drei mit neuen Füllungen angestellten Beobachtungsreihen begonnen und dann die Temperatur successive gesteigert.

Von einer wünschenswerten Kontrolle des Diagrammes über 3000 kg Druck wurde wegen der Gefährlichkeit der Versuche oberhalb dieses Druckes, auf die sich die Kontrolle gerade zu erstrecken hätte, Abstand genommen. Wenn in der Tat die Kohlensäure im Stahlzylinder genügend homogen war, so dürften die vorliegenden Bestimmungen zur Aufklärung des Diagrammes genügen.

I

	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	
a	— 40,0	926	(80)
a	— 37,5	965	(8)
a	— 27,1	1592	(11)
a	— 17,64	2158	(6)
a	— 7,49	2792	(6)
b	3,20	3156	(15)
b	10,92	3487	(37)

II

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$		
— 18,49	2129	(15)	a
— 13,28	2465	(10)	a
— 4,10	2978	(11)	c
0,21	3465	(12)	c
5,63	3839	(20)	c
10,36	3946	(5)	a

III

$t_{kor.}$		$p_{kor.}$		
0,41		3496	(81)	c
5,41		3943	(8)	c
11,23		4036	(55)	a
10,42		4359	(40)	c
15,12	unter	4900[2])		c

[1]) P. Villard u. R. Jerry, Compt. rend. 120, S. 1413, 1895.

[2]) Diese Messung konnte nicht beendigt werden, da nach der letzten Ablesung der untere Wulst des stählernen Verschlußstückes am Eisenzylinder an drei Stellen gleichzeitig riß und die Kohlensäure entwich, indem sie den Beobachter mit dem Badinhalt überschüttete.

Im Diagramm Fig. 75 sind die Schmelzpunkte der Kohlensäure eingetragen. Dieselben ordnen sich von $p = 5$ und $t = -56,7$ bis $p = 2800$ und $t = -7,5$ in einen kontinuier-

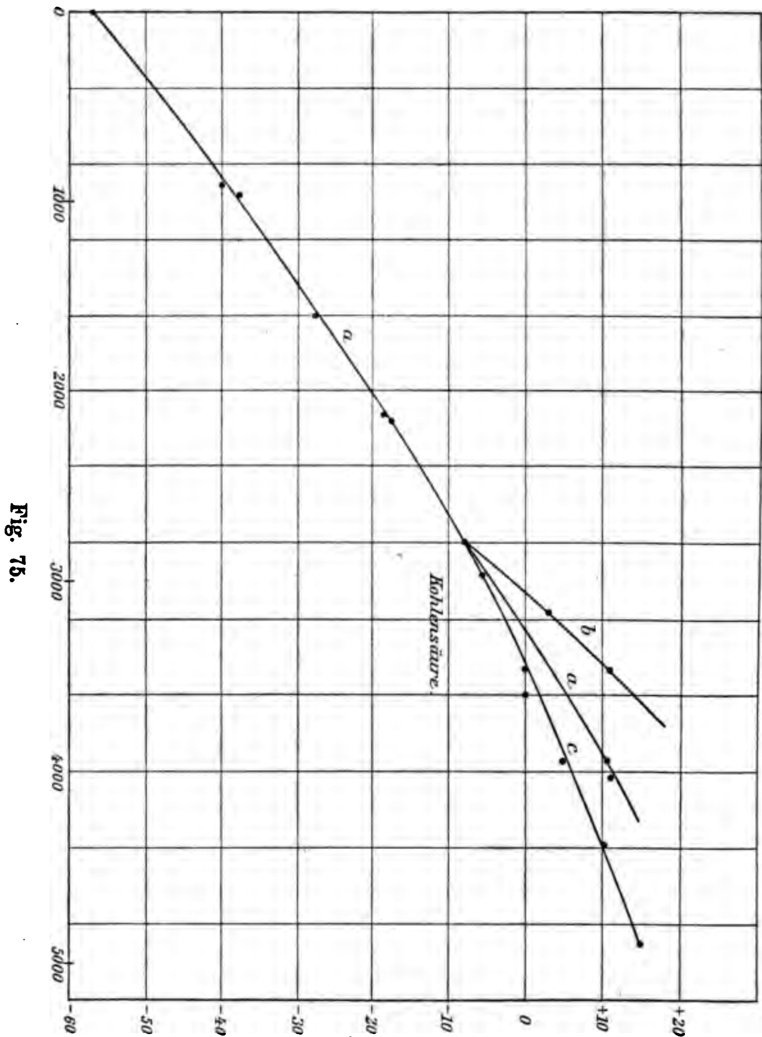


Fig. 75.

lichen Kurvenzug. Auf dieser Kurve *a* schmilzt die gewöhnliche kristallisierte Kohlensäure I. Vom letzten Tripelpunkt an hat man drei verschiedene Kurven zu unterscheiden, die Kurve *b*,

die Fortsetzung von *a*, und die Kurve *c*. *b* ist die Schmelzkurve einer neuen, weniger dichten Modifikation II. Man gelangt auf diese Kurve, wenn man den Druck, wie bei der Versuchsreihe I, genügend niedrig hält. Steigert man denselben, so gelangt man auf die Kurve *c*, die Umwandlungskurve der Modifikationen I und II.

Unterhalb *a* bis zum Tripelpunkt bei $p = 2800$ und $t = -7{,}5^0$ und unterhalb der Umwandlungskurve *c* ist I absolut stabil. Erniedrigt man langsam den Druck, der auf einem der Punkte der Kurve *c* herrscht, so verschwindet die Phase I, indem dieselbe in II übergeht. Wird die Druckerniedrigung rasch, aber nicht unter die Punkte von *b* ausgeführt, so beginnt die Kristallart I, wenn der Druck kleiner ist, als den Punkten auf *a* entspricht, zu schmelzen, wodurch der Druck bis zu einem Punkte von *a* steigt. Wird nun der Druck erhöht, so fällt er wieder auf *a* zurück, solange noch flüssige Kohlensäure vorhanden ist. In dieser Weise wurden die Punkte bei 10,36⁰ und 11,23⁰ in den Versuchsreihen II und III aufgesucht. Würde man den Druck konstant zwischen *a* und *b* in Abwesenheit von II halten, so würde I vollständig schmelzen, wobei der Druck steigen würde, bis eventuell II spontan entsteht, worauf der Druck zu fallen beginnen würde. Für die Schmelzkurve *a* der Modifikation I wurden graphisch interpoliert die Punkte:

p kg	t	Δ	$t_{ber.}$
0	− 56,8		
		9,4	
500	− 47,4		
		9,4	
1000	− 38,0		− 37,6
		9,2	
1500	− 28,8		
		8,3	
2000	− 20,5		− 20,0
		8,2	
2500	− 12,25		
		8,2	
3000	− 4,0		− 3,8
		7,5	
3500	+ 3,5		
		7,0	
4000	+ 10,5		+ 10,8

Die Interpolationsformel

$$t = -56{,}8 + 0{,}01999\,p - 0{,}000\,000\,75\,p^2$$

gibt, wie die Werte unter $t_{ber.}$ zeigen, genügenden Anschluß an die Beobachtungen. Der maximale Schmelzpunkt von I würde bei 13000 kg und + 60⁰ liegen. Von der Schmelzkurve von II, *b*, sind nur zwei Punkte außer dem Tripelpunkt bekannt. Eine

Gerade, die nahe durch diese Punkte geht, hat die Gleichung $t = -7{,}5 + 0{,}0275\,(p - 2800)$. Die Umwandlungskurve von I in II wird durch die Gleichung $t = -7{,}5 + 0{,}0114\,(p - 2800)$ dargestellt.

Bei der kritischen Temperatur der Kohlensäure, 31°, würde der Schmelzdruck von I 6070, der von II 4200 und der Umwandlungsdruck ungefähr 6500 kg betragen. Da die Realisierung kristallisierter Kohlensäure im Gebiet hyperkritischer Temperaturen nicht ungefährlich war, so wurde von derselben Abstand genommen und diese Realisierung bei einem anderen Stoff, dem Chlorphosphonium, ausgeführt.

Hexachlorkohlenstoff (Perchloräthan).

Der Hexachlorkohlenstoff besitzt außer dem Schmelzpunkte 187° noch zwei Umwandlungspunkte. Bei 71,1° verwandeln sich die regulären Kristalle I in eine doppeltbrechende Modifikation II, welche bei 44° eine weitere Umwandlung in eine andere Modifikation III erleidet. Auf Fig. 76 überblickt man die beiden fast

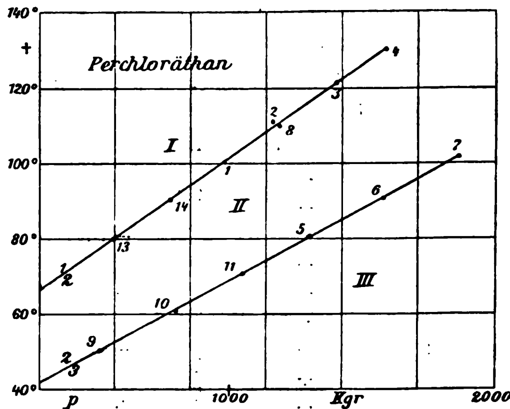


Fig. 76.

geradlinigen Umwandlungskurven (1, 2) und (2, 3). Oberhalb (1, 2) ist das Feld absolut stabiler Zustände von I, zwischen (1, 2) und (2, 3) das Existenzfeld von II und unterhalb (2, 3) das von III. Bei den Messungen wurden zuerst die Punkte 1, 2, 3 und 4 auf (1, 2) aufgesucht, dann nach einer Pause von 12 Stunden, $t = 20°$,

auf (2, 3) die Punkte 5, 6, 7, worauf durch Temperatursteigerung und Druckverminderung das System, bestehend aus III und II, in das aus II und I verwandelt wurde. Schließlich wurden nach einer Pause von 12 Stunden, $t = 20^0$, die Punkte 9, 10, 11 und 12 auf (2, 3) bestimmt und dann abermals auf die Kurve (1, 2) zu 13 und 14 hinübergegangen.

Das untersuchte käufliche Präparat war offenbar nicht rein, da die beiden für $p = 1$ extrapolierten Umwandlungspunkte bei 67,3° und 41,8° liegen, während W. Schwarz[1]) 71,1° und 45,1 bis 43,1° fand.

Direkt bestimmte Koordinaten der

Umwandlungskurve I in II und der Umwandlungskurve II in III.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{ber.}$
80,67	387	(26)	80,5
90,70	695	(38)	91,1
100,71	964	(28)	100,3
110,70	1239	(25)	109,7
120,61	1572	(40)	121,0
129,91	1836	(17)	129,8

$t = 67,3 + 0,03420\,p.$

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{ber.}$
50,73	318	(58)	50,2
60,70	719	(50)	60,9
70,68	1081	(43)	70,5
80,66	1450	(23)	80,3
80,66	1417	(35)	79,5
90,71	1814	(33)	90,0
100,71	2222	(28)	100,9

$t = 41,8 + 0,02665\,p.$

Innerhalb der Fehlergrenzen werden die beiden Umwandlungskurven durch die geraden Linien jener Gleichungen wiedergegeben.

Ammoniumnitrat.

Das Ammoniumnitrat kristallisiert in vier verschiedenen Modifikationen. Nach O. Lehmann[2]) bilden sich beim Schmelzpunkt 161° reguläre Kristalle I, die sich bei 125,6° (W. Schwarz) in Rhomboeder II umwandeln. Bei 82,8° (W. Schwarz) verwandeln sich dann die Rhomboeder in rhombische Kristalle III und bei 32,4° wandeln sich diese rhombischen Kristalle in andere rhombische IV um. Die Volumenänderung beim Übergang von III in II fanden M. Bellati und R. Romanese[3]) bei 84° zu — 0,015 ccm, bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit, also zu — 0,00854 ccm pro 1 g, und die Umwandlungswärme zu 5,33 cal. Die Volumenänderung beim Übergang von IV in III ergab sich

---

[1]) W. Schwarz, Preisschrift, Göttingen 1892; Beibl. 17, S. 629, 1893.
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik 1, S. 159.
[3]) M. Bellati u. R. Romanese, Atti R. Ist. Ven. (6) 4, S. 4, 1886.

bei 33° zu + 0,0186 pro 1 g und die Umwandlungswärme zu 5,02 cal. Die spezifische Wärme von IV beträgt 0,407, von III 0,355 und von II 0,426..

Die Umwandlungskurven des Ammoniumnitrats sind schon von S. Lussana[1]) bis 250 Atm. verfolgt worden. Ein Vergleich der Werte von dT/dp, die sich aus den Δv- und r-Werten von Bellati und Romanese ergeben, mit denen von S. Lussana und den jetzt gefundenen ergibt keine Übereinstimmung. dT/dp berech. ist am kleinsten, dann folgt dT/dp von Lussana, am größten sind die jetzt gefundenen, sicheren Werte von dT/dp.

	$\frac{dT}{dp}$ Lussana	$\frac{dT}{dp}$ berechnet	$\frac{dT}{dp}$ gefunden
II—III	− 0,0150	− 0,0138	− 0,0220
III—IV	+ 0,0308	+ 0,0265	+ 0,0346

Da Δv und r beim Umwandlungspunkt 84° entgegengesetzte Vorzeichen haben, so muß diese Umwandlungskurve bei steigenden Drucken von höheren zu niedrigeren Temperaturen gehen. Da ferner hier Δv negativ und r positiv ist, so muß d^2T/dp^2, wie immer im zweiten Quadranten der Schmelzkurve, negativ sein. In der Tat zeigen die Differenzen der interpolierten Umwandlungsdrucke (Tabelle S. 302) II—III, daß diese Forderungen erfüllt sind.

Bei der Umwandlung von IV in III sind die Volumenänderung und die Umwandlungswärme positiv, die Umwandlungskurve muß daher bei steigendem Druck zu höheren Temperaturen gehen. Ferner wäre zu erwarten, daß sich auch hier, wie gewöhnlich, die Umwandlungskurve zur p-Achse krümmt. Das ist aber nicht der Fall. Man bemerkt, die Differenzen der interpolierten Drucke Tabelle III—IV durchmusternd, daß d^2T/dp^2 hier wie beim Schwefel und Jodmethylen im ersten Quadranten positiv ist.

Nun ist die spezifische Wärme von IV 0,407 und die von III 0,355, also ausnahmsweise ist die spezifische Wärme der bei höherer Temperatur beständigen Modifikation kleiner als die spezifische Wärme der bei niedrigerer Temperatur beständigen Modifikation. Infolgedessen wird die Schmelzwärme auf der Umwandlungskurve nicht wie gewöhnlich konstant bleiben, sondern abnehmen.

Schließlich steigt die Umwandlungskurve von IV in II mit steigendem Druck. d^2T/dp^2 ist hier, wie gewöhnlich, negativ.

[1]) S. Lussana, Nuovo Cimento (4) 1, S. 105, 1895.

Die drei untersuchten Umwandlungskurven schneiden sich in einem dreifachen Punkt $t = 64{,}16^0$ und $p = 930$. (Vgl. Fig. 77.) In diesem Punkte sind drei polymorphe Kristalle des Ammoniumnitrats bei gegenseitiger Berührung im Gleichgewicht. Das Zustandsfeld, das an die Umwandlungskurven (3, 4) und (4, 2) stößt gibt die Zustände, in denen die Kristallart IV absolut stabil ist.

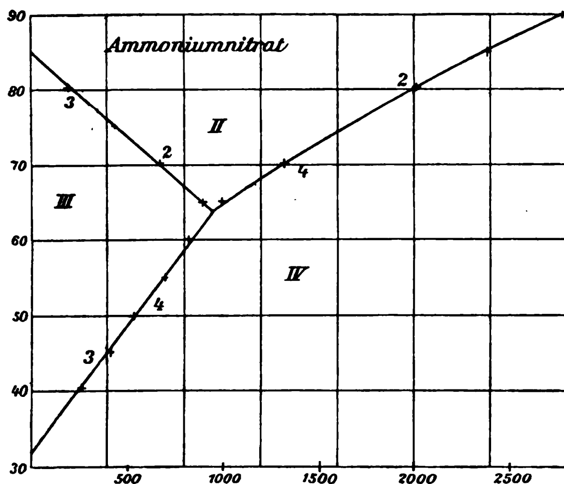


Fig. 77.

Das an die Kurven (2, 3) und (4, 2) grenzende Feld gibt das Zustandsfeld der Kristallart II und das von der Dampfspannungskurve, die mit der Temperaturachse zusammenfällt, und den Umwandlungskurven (2, 3) und (3, 4) begrenzte Feld ist das Zustandsfeld der Kristallart III.

Die für den Druck $p = 1$ extrapolierten Umwandlungstemperaturen liegen bei $31{,}8^0$ und $84{,}6^0$. M. Bellati und R. Romanese[1]) fanden 31—35^0 und $82{,}5$—86^0. W. Schwarz[2]) fand aus der Erwärmungs- bezw. Abkühlungsgeschwindigkeit 31—35^0 und $86{,}5$—$82{,}5^0$, aus der Änderung der Doppelbrechung $32{,}4^0$ und $82{,}75^0$. Extrapoliert man aus den Bestimmungen bei höheren Drucken die Umwandlungspunkte für den Druck $p = 1$,

[1]) M. Bellati u. R. Romanese, l. c.
[2]) W. Schwarz, l. c.

so kommt man auf diesem Wege zu sichereren Daten, als bei der direkten Bestimmung der Umwandlungspunkte beim Druck $p = 1$. Ferner treffen die drei Umwandlungskurven in einem Punkte zusammen und durchschneiden diesen Punkt in einer Weise, wie die Theorie es fordert.

Direkt bestimmte Koordinaten der Umwandlungskurven von

III in IV			II in III			IV in II		
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
40,37	261	(5)	80,27	206	(20)	65,11	993	(4)
45,17	409	(4)	80,07	214	(40)	70,19	1335	(4)
50,13	554	(3)	75,30	441	(13)	75,40	1695	(4)
55,13	691	(3)	70,21	664	(6)	80,16	2012	(6)
60,12	821	(4)				85,20	2391	(11
65,05	872	(18)				89,99	2770	(5)

Graphisch interpoliert

III—IV			II—III			II—IV		
t	p	Δp pro 5°	t	p	Δp pro 5°	t	p	Δp pro 5°
31,8	1		84,6	1		64,16	930	
35,0	99		80,0	220		70,0	1325	
		153			240			358
40,0	252		75,0	460		75,0	1683	
		151			217			327
45,0	403		70,0	677		80,0	2010	
		147			213			370
50,0	550		65,0	890		85,0	2380	
		137						390
55,0	687		64,16	930		90,0	2770	
		133						
60,0	820							
64,16	930							

Jodsilber.

Das Jodsilber schmilt bei 527° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die bei der Abkühlung in gelbroten, nicht doppelt brechenden Kristallen II kristallisiert, bei weiterer Abkühlung wird die Farbe derselben heller und bei 145° tritt Doppelbrechung auf, die Farbe des Stoffes wird hellgelb, Kristallart I. Man hat früher den gelbroten, plastischen Stoff für amorph gehalten, doch hat Lehmann[1]) erkannt, daß derselbe regulär kristallisiert. Da nach den Messungen von Rodwell[2]) bei der Umwandlung in reguläres Jodsilber Dilatation eintritt, und die Umwandlungs-

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik 1, S. 166.

[2]) G. F. Rodwell, Phil. Trans. of the Royal Soc. of London (3) **173,** S. 1125, 1883.

wärme positiv ist, 6,8[1]) oder 6,25[2]) g-cal. pro 1 g, so muß die Umwandlungskurve, wie die Schmelzkurve des Wassers, von höheren Temperaturen zu niedrigeren gehen. Dieser Umstand hat schon Mallard und Le Chatellier[3]) veranlaßt, den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Jodsilbers zu untersuchen. Sie fanden, daß bei 20° und 2475 kg pro qcm bei Drucksteigerung das Volumen des Jodsilbers besonders stark abnimmt und bei Druckverminderung besonders rasch wächst. Der von Mallard und Le Chatelier gefundene Umwandlungsdruck liegt bei einer bedeutend tieferen Temperatur, als sich aus den Werten r und Δv für diese Umwandlung bei annähernd geradlinigem Verlauf der Umwandlungskurve vermuten läßt. Dieser Umstand regte zu einer näheren Untersuchung der Umwandlung des Jodsilbers an. Zu diesem Zweck wurden 150 g geschmolzenes Jodsilber in kleinen Stückchen im Probierglase mit Maschinenöl übergossen und in dem Stahlzylinder plaziert. Da späterhin Zweifel betreffs der Unlöslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Maschinenöles im Jodsilber entstanden, so wurde ein zweiter Versuch, bei dem eine neue Portion Jodsilber, 150 g, nur mit Wasser in Berührung kam, angestellt. Die Resultate beider Versuche sind nicht voneinander verschieden, daher kann die Löslichkeit von Wasser oder Kohlenwasserstoffen im Jodsilber nicht in Betracht kommen. Bei den Bestimmungen wurde bei der niedrigsten Temperatur begonnen und sukzessive zu höheren fortgeschritten.

Direkt bestimmte Koordinaten

unter Maschinenöl				unter Wasser			
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$p_{ber.}$	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$p_{ber.}$
129,92	1071	(360)	967	138,8	340	(17)	366
110,51	2338	(353)	2280	133,8	700	(98)	705
100,31	2948	(13)	2975	120,22	1641	(107)	1627
				110,31	2237	(148)	2300

Die Umwandlungskurve des regulären Jodsilbers ins gelbe, nicht reguläre Jodsilber verläuft oberhalb 100° innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig (vgl. Fig. 79). Dieselbe wird durch die

[1]) E. Mallard u. H. Le Chatelier, Bull. de Société minerog. 6, S. 181.

[2]) R. Bellati u. R. Romanese, Journ. de Phys. (2) 4, S. 305, 1885.

[3]) E. Mallard u. H. L. Chatelier, Compt. rend. 99, S. 157, 1884.

Gleichungen $t = 144{,}2 - 0{,}01473\,p$ oder $p = 67{,}8\,(144{,}2 - t)$ wiedergegeben. Unter $p_{\text{ber.}}$ befinden sich die nach der zweiten Formel für die entsprechenden Temperaturen berechneten Umwandlungsdrucke.

Die Umwandlungstemperatur bei $p = 0$ extrapoliert sich zu 144,2°. Während früher dieselbe bestimmt wurde von W. Kohlrausch[1]) zu 145° (bei dieser Temperatur ändert sich das elektrische

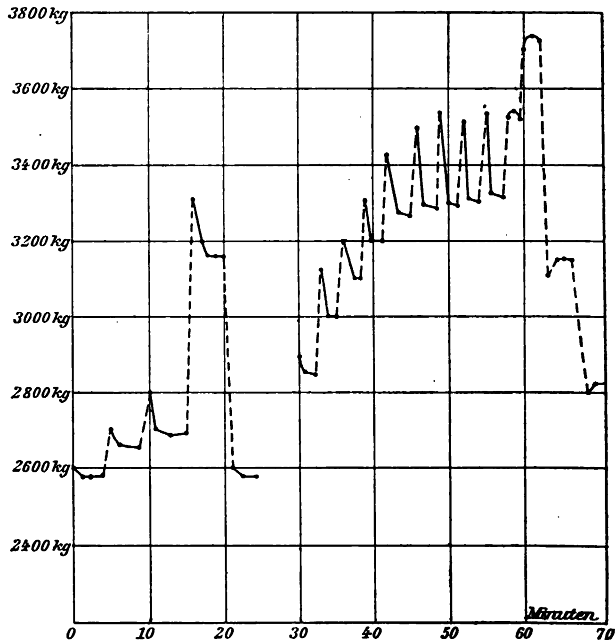


Fig. 78.

Leitvermögen sprungweise), von Rodwell zu 142° (bei dieser Temperatur findet eine sprungweise Änderung der Länge eines Zylinders aus Jodsilber statt), hat schließlich W. Schwarz[2]) festgestellt, daß beim Erwärmen die Farbe des Jodsilbers bei 146,9 und beim Abkühlen bei 145,4° sich plötzlich ändert. Die oben extrapolierte Umwandlungstemperatur liegt zwischen der von Rodwell (142°) und der von W. Kohlrausch (145°) gefundenen.

---

[1]) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, S. 642, 1882.

[2]) W. Schwarz, Beibl. 17, S. 630, 1893.

Rodwell (l. c.) hat die lineare Ausdehnung eines Zylinders aus Jodsilber gemessen, und aus dieser unter der Voraussetzung, daß sie in allen Richtungen die gleiche ist, die Volumina des Jodsilbers von 0° bis 5,27° berechnet. Aus diesen Daten würde Δv für die Umwandlung von I in II zu — 0,00240 ccm pro 1 g AgJ folgen. Mit $r = 6,25$ g-cal. ergibt sich dann $dT/dp =$ — 0,00378 pro 1 kg, ein Wert, welcher 3 mal kleiner ist als der

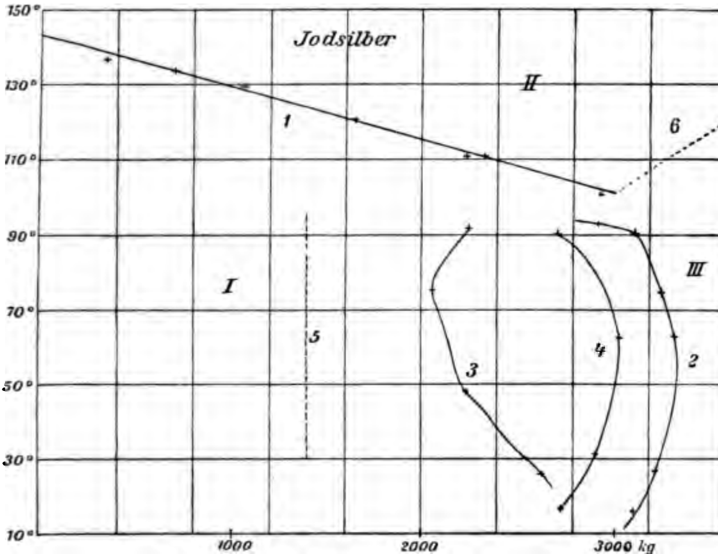


Fig. 79.

jetzt gefundene $dT/dp =$ — 0,01473° pro kg. Daraus folgt, daß die Voraussetzung Rodwells nicht zulässig ist, und daß der von ihm untersuchte Jodsilberzylinder sich bei der Kontraktion in der Längsrichtung weniger stark kontrahiert hat als in der Querrichtung.

Die Umwandlung des Jodsilbers unter 100°.

Unterhalb 100° gelangt man auf eine andere Kurve. Außerdem treten aber unterhalb 100° noch besondere Verhältnisse auf. Hier geht nämlich wohl die Umwandlung, bei der sich das Volumen des Jodsilbers verkleinert, vor sich, aber die entgegengesetzte Reaktion vollzieht sich bei den Drucken, unter denen jene rasch vor sich geht, mit nicht merklicher Geschwindigkeit. Die Umwandlung des Jodsilbers ist also unterhalb 100° in ein

und demselben Zustandspunkte nicht umkehrbar. Um über diese ungewöhnlichen Verhältnisse einen Überblick zu geben, sind beispielsweise für 26,4° die von selbst nach willkürlichen Druckänderungen eintretenden Änderungen des Druckes in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Die gestrichelten Teile beziehen sich auf willkürliche Druckänderungen, die vollausgezogenen auf die ihnen folgenden, die von selbst vor sich gehen.

Man bemerkt, daß bei 2800 kg die Druckabnahmen nach gleichen Drucksteigerungen zu wachsen beginnen, es beginnt also hier die Umwandlung in die Phase kleineren Volumens. Die Umwandlung wird aber bei diesem Anfangsdruck nicht vollständig, sondern beginnt wiederum erst nach einer neuen Drucksteigerung, als ob das Jodsilber kein chemisch homogener Stoff wäre. Um die Umwandlung zu beenden, muß man den Druck unter beständigem Zurückfallen desselben noch um 450 kg steigern. Die Beendigung der Umwandlung erkennt man daran, daß der Druck nicht wieder von selbst zurückfällt, was in diesem Versuch nach 58 Minuten der Fall ist. Ferner ersieht man, daß die Umwandlung nur nach einer Drucksteigerung unter Volumenverkleinerung vor sich geht, daß aber nach einer Druckverminderung die entgegengesetzte Umwandlung unter Volumenzunahme, die ein Anwachsen des Druckes nach einer willkürlichen Druckerniedrigung bedingen würde, nicht eintritt, gleichgültig, ob sich wenig der dichteren Modifikation, wie nach 20 Minuten, oder viel von derselben, wie nach 60 Minuten, gebildet hat. Erst bei bedeutend niedrigeren Drucken, nämlich bei 2000 kg und tiefer, geht die Rückverwandlung mit großer Geschwindigkeit, zum Teil während der Druckverminderung, vor sich.

Zwischen diesen Drucken und denen, bei welchen die Umwandlung des Jodsilbers in die dichtere Modifikation beendet ist, befindet sich das Zustandsfeld des Pseudogleichgewichts. Die Kurven 3 und 2 bezw. 4 und 2 sind die beiden äußeren Limitkurven für die Umwandlung des Jodsilbers in die dichtere Modifikation, 3 und 4 beziehen sich auf große Mengen des gewöhnlichen und kleine Mengen des dichteren Jodsilbers und die Kurve 2 auf das umgekehrte Verhältnis beider Kristallformen.

Die Drucke, bei denen die Bildung der Phase kleineren Volumens beginnt, sind:

unter Maschinenöl		unter Wasser	
Kurve 3		Kurve 4	
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
92,3	2230	90,5	2930
75,1	2030	62,3	3030
48,0	2230	31,6	2930
26,4	2630	16,1	2730

Die Drucke, bei denen die Umwandlung in die Phase kleineren Volumens vollständig wird, sind:

unter Maschinenöl		unter Wasser	
Kurve 2		Kurve 2	
$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
92,3	2930	90,5	3130
75,1	3250	62,3	3330
26,4	3230	31,6	3230
		16,1	3130

Den bisher untersuchten Teil des Zustandsdiagrammes des Jodsilbers übersieht man auf Fig. 79. Man bemerkt die Zustandsfelder von drei Phasen, I hexagonal, II regulär und III unbekannter Struktur (kristallisiert oder amorph). Die Kurve 1 bezieht sich auf ein gewöhnliches, reversibles Gleichgewicht, welches mit recht kleiner Geschwindigkeit sich einstellt, wie man aus den großen Differenzen der Enddrucke ersieht. Mit diesen schlechten Einstellungen des Gleichgewichtsdruckes kontrastiert in auffallender Weise die schnelle und gute Einstellung des Gleichgewichtsdruckes bei 100,3° (kleine Differenz der Enddrucke). Es muß sich, hiernach zu urteilen, schon eine neue Phase gebildet haben. Geht man nun von 100° zu niederen Temperaturen, so gelangt man nicht auf die Fortsetzung einer neuen Gleichgewichtskurve reversibelen Gleichgewichts, deren Existenz jener Punkt anzudeuten schien, sondern in das Gebiet des Pseudogleichgewichts der Phasen I und III.

Zwischen der Kurve 2 und der Kurve 5, deren Lage nicht genauer bestimmt wurde, sind die beiden Phasen I und III in Berührung miteinander stabil. Bei Drucken, die kleiner sind, als die der Kurve 5, ist nur die Phase I und bei Drucken, die größer sind, als die der Kurve 2, ist nur die Phase III stabil.

Die Kurve 6 deutet die Grenze zwischen dem Zustandsfelde

von II und III an, nach dieser Kurve ist bisher nicht gesucht worden.

In den Hauptpunkten ist dieser Teil des Zustandsdiagrammes des Jodsilbers dem des Phenols analog.

Phenol.

Es wurden drei verschiedene Phenolpräparate *A*, *B* und *C* untersucht. Bei der Kristallisation der Hälfte des Präparates *A* fiel die Temperatur von 39,95° auf 39,80°. Aus der rosagefärbten Schmelze dieses Präparates wurde durch fünfmalige, langsame Kristallisation aus der Schmelze, bis $^1/_5$ der ursprünglichen Menge übrig blieb, das Präparat *B* gewonnen, dessen Schmelze fast farblos war. Der Schmelzpunkt des Präparates *B* war aber niedriger als der des Präparates *A*; bei der Kristallisation der halben Menge fiel die Temperatur von 39,72° bis 39,45°. Diese beiden Präparate enthielten also noch Beimengungen, da H. Landolt[1]) einen Schmelzpunkt von 40—41° beobachtet hat. Präparat *C* stammte von Kahlbaum, bei der Kristallisation der halben Menge fiel die Temperatur von 40,60° bis 40,50°; dieses Präparat ist das reinste der drei untersuchten Präparate.

In folgenden Tabellen sind die direkt bestimmten Koordinaten der Schmelzkurven der beiden Kristallarten I und II, sowie ihrer Umwandlungskurve III verzeichnet. Für eine konstante Temperatur des Bades $t_{kor.}$ findet man das Mittel der beiden Enddrucke nach einer Vergrößerung bezw. Verkleinerung des Volumens in Gegenwart beider Phasen, den Gleichgewichtsdruck $p_{kor.}$ in kg pro 1 qcm, und neben demselben in Klammern die Differenz der beiden Enddrucke.

Aus der Volumenänderung, die am Zylinder mit beweglichem Stempel gemessen wurde, ergeben sich die Mengen beider Phasen. Für das Präparat *A* sind bei fast allen Temperaturen zwei Gleichgewichtsdrucke bestimmt worden, die sich auf verschiedene Mengen des Geschmolzenen beziehen. Mit Hilfe dieser Bestimmungen sind dann die Gleichgewichtsdrucke für den Fall, daß die halbe Menge des vorhandenen Phenols geschmolzen war, berechnet worden.

[1]) H. Landolt, Tabellen, S. 185.

Diese Korrektion findet sich unter „kor." und der Gleichgewichtsdruck, der sich auf die gleiche Verteilung des Stoffes zwischen beiden Phasen bezieht, unter p $^1/_2$ g. Wenn mehr als die Hälfte geschmolzen war, so brauchten, wie der Versuch lehrte, keine Reduktionskorrektionen angebracht zu werden. Die Koordinaten der Umwandlungskurven (1 2) beziehen sich auf fast gleiche Mengen der beiden Kristallarten I und II.

Bei 30, 20, 0 und — 20° wurde das Zustandsgebiet vom Druck 1 bis zum Druck 2500, bei dem die spontane Bildung der Kristallart II eintritt, noch nach anderen Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne solche zu finden. Dasselbe wurde bei 60, 40, 30 und 0° für das rechts von der Umwandlungskurve liegende Zustandsgebiet bis zum Druck von 3000 kg mit demselben Resultat ausgeführt. Die in Fig. 80 vorhandenen drei Zustandsfelder der Flüssigkeit und der beiden Kristallarten I und II sind also die der einzigen absolut stabilen Phasen. Das Zustandsfeld des Dampfes ist ein auf diesem Diagramm nicht sichtbarer Streifen, der sich längs der Temperaturachse erstreckt.

Steigert man bei einer Temperatur zwischen 0 und 40° den Druck auf den gewöhnlichen Kristallen des Phenols, so kann man denselben gewöhnlich bis 2500 kg steigern, ohne daß die Bildung der dichteren Kristallart II eintritt; ist ungefähr dieser Druck erreicht, so tritt ein schnelles Fallen des Druckes zur Umwandlungskurve (1 2) hin ein, bei 35° wurde eine Geschwindigkeit von 400 kg pro Minute des Druckabfalles beobachtet, was der Bildung von ungefähr 20 g dichteren Phenols in der Minute entspricht. Sowie das Phenol I im nicht stabilen Zustande in einem Teil des Zustandsfeldes der Kristallart II vorübergehend realisiert werden kann, ebenso ist es umgekehrt möglich, das Phenol II in Abwesenheit der weniger dichten Kristallart im Zustandsgebiete dieser zu realisieren, doch sind solche Versuche bedeutend gefährlicher als jene. Nachdem bei 60° 40 g der Phenolkristalle II eine Stunde lang dem Druck 3000 kg ausgesetzt gewesen waren, wurde die Badtemperatur auf 40° und der Druck langsam auf 1200 kg erniedrigt; bei diesem Druck trat plötzlich die spontane Bildung der weniger dichten Kristallart ein und der Manometerzeiger sprang momentan auf einen ganz bedeutend höheren Druck, um nach einigen Schwingungen auf 1900 kg zu weisen. Es ist hier durch Umwandlung einer polymorphen Kristall-

art in eine andere weniger dichte eine Drucksteigerung um 700 kg in Bruchteilen einer Sekunde vor sich gegangen, also mit einer

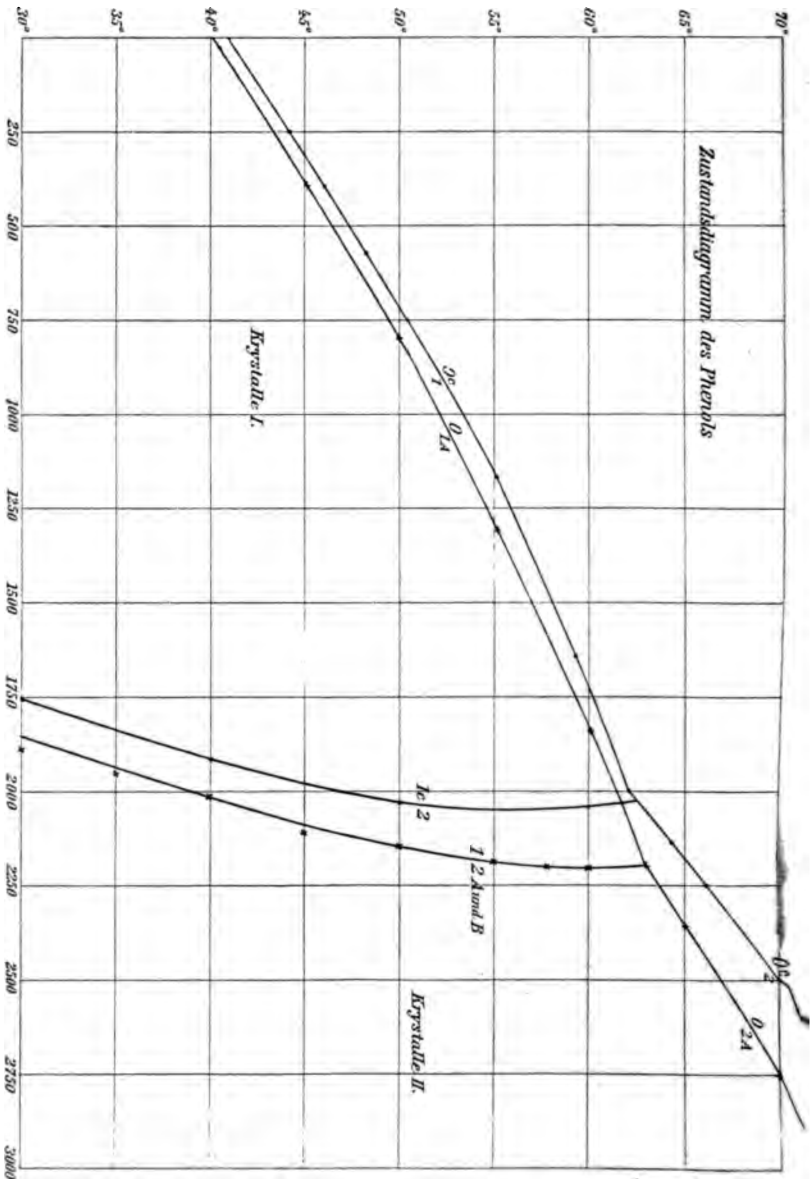


Fig. 80.

Geschwindigkeit, mit der wir gewohnt sind, nur die Reaktionen von Explosivstoffen vor sich gehen zu sehen. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung wird durch die geringe Umwandlungswärme ermöglicht. Ähnliche, wenn auch kleinere und etwas langsamer verlaufende Druckänderungen wurden schon früher bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II und bei der umgekehrten Umwandlung beobachtet.

Zur Kontrolle der im Diagramm Fig. 80 gezogenen Gleichgewichtskurven dienen folgende Indizien:

1. Die Schmelzkurven der Präparate *A* und *C* schneiden die Temperaturachse in Punkten, die als Schmelzpunkte der beiden Präparate beim Druck 1 kg bestimmt wurden.

2. Die beiden Schmelzkurven und die Umwandlungskurve treffen, wie erforderlich, in einem Punkte zusammen, oder genauer: Keine der Dimensionen des von diesen drei Kurven beim Zusammentreffen gebildeten Dreieckes ist größer, als es die Beobachtungsfehler zulassen.

3. Die Lage der drei Gleichgewichtskurven im Tripelpunkt ist die von der Theorie geforderte. Der Tripelpunkt, in dem die Schmelze mit zwei Kristallarten im Gleichgewicht ist, liegt beim reineren Präparat *C* bei 62,4° und 2024 kg, und beim Präparat *A* bei 62,8° und 2196 kg.

Die Gleichung

$$t = 40{,}5 + 0{,}0143\,p - 0{,}000\,001\,73\,p^2$$

gibt die Schmelzkurve (0 1) des Präparates *C* mit einer mittleren Abweichung von 0,1° bez. 8 kg, und die Gleichung

$$t = 39{,}8 + 0{,}0134\,p - 0{,}000\,001\,33\,p^2$$

gibt die Schmelzkurve I des Präparates *A* mit derselben Abweichung.

Der anfängliche Verlauf der Schmelzkurven (0 2) ist geradlinig und wird für das Präparat *C* durch die Gleichung

$$t - 62{,}4 = 0{,}0162\,(p = 2024)$$

und für das Präparat *A* durch die Gleichung

$$t - 62{,}8 = 0{,}0130\,(p - 2196)$$

gegeben.

Die Umwandlungskurven (1 2) steigen beide oberhalb 50° sehr steil an, dT/dp ist hier sehr groß. Ob auf der Um-

wandlungskurve des Präparates *C* wirklich, wie die gezeichnete Kurvengestalt andeutet, dT/dp durch $\pm\infty$ bei 55° geht, muß wegen Kleinheit der Kurvenkrümmung dahingestellt bleiben. Diese Frage könnte durch schnelle Volumenverkleinerung des Systems, in dem beide Kristallphasen vorhanden sind, entschieden werden; bei der Temperatur, bei welcher dT/dp durch $\pm\infty$ geht, dürfte sich der Druck nach schneller Volumenverkleinerung oder Volumenvergrößerung nicht ändern, wie es in den analogen Punkten der Eisumwandlungskurven tatsächlich beobachtet wurde. Solche Versuche wurden auf der Umwandlungskurve des Präparates *C* nicht ausgeführt; auf der Umwandlungskurve des Präparates *A* ergab sich bei 60° bei starker Volumenvergrößerung ein schwaches Fallen und bei starker Volumenverkleinerung ein schwaches Steigen des Druckes, woraus in Übereinstimmung mit der Kurvenform folgt, daß die Umwandlungswärme hier sehr klein ist, aber doch noch einen endlichen Wert besitzt. Es wäre wohl möglich, daß bei ganz reinem Phenol dT/dp unterhalb des Tripelpunktes durch den Wert $\pm\infty$ geht.

Präparat *A*, 41,80 g.

	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge des Geschmolzenen	$p_{kor.}$ kg	Menge des Geschmolzenen	„kor."	$p\ ^1/_2$ g
	39,95–39,80	1		1–$^1/_2$	—	—	0	1
I	44,91	457	(45)	$^1/_4$	480	$^1/_6$	– 69	388
I	49,95	834	(25)	$^1/_3$	860	$^1/_4$	– 52	782
I	55,02	1355	(40)	$^1/_3$	—	—	– 60	1295
I	60,00	1937	(25)	$^1/_5$	1972	$^1/_{10}$	– 105	1832
II	65,00	2360	(40)	$^1/_2$	2400	$^1/_4$	0	2360
II	69,96	2748	(25)	$^1/_2$	2836	$^1/_5$	0	2748

Umwandlungskurve (1 2).
Präparat *A*.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
60,00	2184	(12)
55,00	2172	(25)
49,94	2145	(50)
39,95	2002	(65)
20,14	1722	(45)

Umwandlungskurve (1 2).
Präparat *B*, 35,16 g.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
61,03	2212	(15)
57,93	2175	(30)
52,95	2125	(30)
44,92	2120	(50)
34,94	1950	(30)
30,12	1850	(30)
25,13	1790	(50)

Präparat *C*. 28,96 g.

	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		Menge des Geschmolzenen	„kor.“	p 1/2 g
	40,60—40,50	1		1 — 1/2	0	1
I	43,95	275	(30)	1/3	— 30	245
I	43,95	305	(30)	1/6	—	—
I	45,95	410	(20)	1/3	— 30	380
I	47,94	555	(20)	1/2	0	555
I	54,98	1160	(30)	2/3	0	1160
I	58,98	1620	(30)	2/3	0	1620
I	61,97	1984	(28)	2/3	0	1984
II	63,95	2140	(30)	1/3	— 19	2121
II	65,95	2265	(10)	1/3	— 19	2246
II	65,95	2284	(12)	1/6	—	—
II	71,93	2640	(10)	1/4	— 27	2613

Umwandlungskurve (1 2)
Präparat *C*.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
59,98	2035	(10)
49,94	2030	(20)
39,95	1907	(15)
30,00	1755	(20)
20,13	1625	(40)
20,00	1616	(28)

Die stehenden Kreuze im Diagramm Fig. 80 beziehen sich auf das Präparat *A*, die liegenden auf das Präparat *B* und die Punkte auf das Präparat *C*.

Die Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen und bei der Umwandlung der beiden Kristallarten des Phenols.

Die Volumenänderungen wurden an dem weniger reinen Präparat *A* bestimmt, infolgedessen sind die Volumenänderungen beim Schmelzen zu klein ausgefallen, weil in Zustandspunkten, die 170 kg über den Schmelzdrucken der Kurve (0 1) liegen, noch ein Teil des Stoffes flüssig bleibt. Entsprechend dem Umstande, daß die Δv-Werte zu klein ausfielen, sind die mit ihrer Hilfe berechneten Schmelzwärmen in demselben Verhältnis zu klein. Wenn auch hier die erreichbare Präzision nicht verwirklicht ist, so schien doch eine Wiederholung der Δv-Bestimmungen am Präparat *C* nicht notwendig, weil auch die ungenaueren Δv-Werte die Verhältnisse vollständig aufklären.

Es ergaben sich die Volumenänderungen:

beim Schmelz. d. Kristallart I	bei	41,0° u.	100 kg	zu	0,0447	ccm pro 1 g
„ „ „ „ „	„	52,0° „	1000 „	„	0,036	„ „ „
„ „ „ „ II	„	66,0° „	2430 „	„	0,064	„ „ „
u. bei d. Umwandl. von I in II	„	40,0° „	1980 „	„	0,0315	„ „ „

Für 38,8° und $p = 1$ extrapoliert man $\Delta v_{01} = 0{,}0463$, während A. Heydweiller[1]) die Grenzen 0,054 bis 0,051 angibt, und aus dem mit dem Bunsenkalorimeter von A. Wyscheslawceff[2]) bestimmten Wert $\Delta v / r = 0{,}00199$ mit Hilfe der Schmelzwärme bei 39° $r = 26{,}1$ g-Kal.[3]) 0,0520 ccm pro 1 g folgt. Dementsprechend ergibt sich auch für die Schmelzwärme bei **39°**, berechnet mit $\Delta v = 0{,}0463$, $T = 312$, $dT/dp = 0{,}0134$, ein **zu** kleiner Wert, nämlich 25,0 g-Kal.

Für $d^2 T / dp^2$ folgt aus der Formel

$$\frac{d^2 T}{d p^2} = -\frac{1}{43\, r}\left(\frac{d T}{d p}\right)\left[\Delta v + \left(\frac{d \Delta v}{d T}\right) T\right]$$

mit den Werten $r = 26{,}1$, $dT/dp = 0{,}0134$, $\Delta v = 0{,}046$, $T = 312$ und $(d \Delta v / d T) = -0{,}0008$ der Wert $-0{,}000\,0025$, während das Doppelte des Koeffizienten b der Interpolationsformel für die Schmelzkurve des Präparates A $-0{,}000\,0027$ beträgt.

Im Tripelpunkt bei 62,8° und 2196 kg ergibt sich $\Delta v_{01} = 0{,}0273$. Nimmt man die oben für Δv_{02} und Δv_{12} bestimmten Werte als auch für den Tripelpunkt geltend an, so müßte die Gleichung $\Delta v_{02} = \Delta v_{01} + \Delta v_{12}$ erfüllt sein; derselben wird, da der Wert Δv_{01} zu klein ist, nur angenähert genügt: $0{,}063 = 0{,}027 + 0{,}032$. Jedenfalls ist im Tripelpunkt die Volumenänderung beim Schmelzen der Kristallart I nicht wesentlich von der Volumenänderung bei ihrer Umwandlung verschieden. Da ferner das dT/dp der Umwandlungskurve (1 2) des Präparates A sehr große Werte, 2,0 bis 4,0, hat, so folgt für die entsprechende Umwandlungswärme r_{12} ein sehr geringer Wert, 0,12—0,06 g-Kal. Für das reinere Präparat C ist dT/dp noch größer und dementsprechend die Umwandlungswärme noch kleiner, als 0,06 g-Kal. Man könnte r_{12} auch mit Hilfe der für den

[1]) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61**, S. 527, 1897.

[2]) A. Wyscheslawceff, Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**, I. S. 41, 1902.

[3]) O. Petterson, Journ. prakt. Chem. **24**, S. 129, 1884; J. F. Eykmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, S. 209, 1889.

Tripelpunkt gültigen Gleichung $r_{01} + r_{02} + r_{12} = 0$ bestimmen, doch sind die Fehler der großen Werte von r_{01} und r_{03} im Vergleich zum kleinen Wert r_{12} zu erheblich.

Wasser.

Das untersuchte Zustandsgebiet erstreckt sich von 0° bis — 80° bei 1 bis 3200 kg pro 1 qcm und außerdem über zwei schmale Streifen: von — 22° bis — 15° bei 3200 bis 4000 kg und beim Druck 1 kg von — 80° bis — 180°.

Es hat sich herausgestellt, daß innerhalb dieses Zustandsgebietes der Stoff Wasser in vier Zuständen, als flüssiges Wasser, als gewöhnliches Eis I und ferner noch als Eis II und Eis III bestehen kann. Besondere Beachtung verdienen die Umwandlungskurven der beiden letzteren Eisarten ins gewöhnliche Eis, weil dieselben beide rückläufig sind, es also auf jeder derselben bei demselben Druck zwei Gleichgewichtstemperaturen gibt.

Die Angaben des Arbeitsmanometers waren bei 2000 kg vor der Untersuchung um 5 kg höher, als nach Beendigung derselben. Die absoluten Werte der Drucke bis 2300 kg dürften um nicht mehr als 10 kg fehlerhaft sein. Um ebensoviel weichen wohl auch die Angaben zweier Manometerwagen oder zweier Taitmanometer voneinander ab. Es scheint dieser Fehler die minimale Fehlergrenze zu sein. Die Korrektionen der Angaben des Arbeitsmanometers beim Beginn der Untersuchungen waren folgende: zwischen 100 und 500 kg — 28 kg, zwischen 500 und 1500 kg — 20 kg und zwischen 1500—2000 kg — 25 kg. Nach Beendigung der Untersuchung waren von den Angaben des Arbeitsmanometers zwischen 100 bis 500 kg 27 kg, zwischen 500 bis 1500 kg 22 kg und zwischen 1500 bis 2000 kg 30 kg abzuziehen. Es wurde ausschließlich die erste Korrektionstabelle benutzt.

Die Temperaturen oberhalb — 30° wurden mit einem in $^1/_{10}$ Grad geteilten Quecksilberthermometer und unterhalb — 20° mit einem in $^1/_2$ Grad geteilten Toluolthermometer von Fuess gemessen. Die Korrektionen der Thermometer waren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt.

Die Abkühlung bis — 20° wurde in einer Mischung von Schnee und Kochsalz vorgenommen, unterhalb — 20° wurde Kohlensäureschnee und Äther benutzt. Um an Abkühlungs-

material zu sparen, wurden einige Vorversuche in einem kleineren Stahlzylinder von 8,5 kg Gewicht angestellt. Dieser Zylinder hielt bei Zimmertemperatur den Druck von 3000 kg mehrere Male $^1/_4$ Stunde lang aus. Nach Abkühlung in einer Chlorcalciumhydrat- und Schneemischung auf -40^0 wurde der Druck langsam auf 2800 kg gesteigert und nach einigen Minuten auf 2200 kg erniedrigt. Bei diesem Druck riß unter lautem Knall der obere Zylinderteil, der die Mutter der Verschlußschraube trug. Nach dieser Erfahrung wurde ausschließlich der große Druckzylinder von 32 kg Gewicht und einer inneren Kapazität von 100 ccm aus weichem Stahl benutzt. In diesen Zylinder wurden 40 oder 80 ccm Wasser gegossen und der Zylinder, sowie die Preßpumpe mit Toluol oder einer Mischung von Toluol und Petroleumäther zu gleichen Teilen, um das Eis einem allseitig möglichst gleichen Druck auszusetzen, gefüllt. Um einer Verwechslung von Zustandsänderungen der Hilfsflüssigkeiten mit Zustandsänderungen des Wassers vorzubeugen, wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß jene Mischung bei -80^0 und 3200 kg nicht kristallisiert und daß die Schmelzkurve des käuflichen Toluols folgenden Verlauf hat: -80^0 1355 kg, -70^0 1860 kg und -60^0 2510 kg. Um dem Einwand, daß durch Löslichkeit der Hilfsflüssigkeiten die Umwandlungskurven der verschiedenen Eisarten verschoben sein können, zu begegnen, wurden Versuche mit sehr verschiedenen Mengen der Eisarten, dann solche bei vollständiger Abwesenheit der Hilfsflüssigkeiten und schließlich solche in Gegenwart von Schwefelsäurelösungen angestellt. All diese Versuche zeigen, daß die Anwendung jener Hilfsflüssigkeiten auf die Lage der Umwandlungskurven ohne Einfluß ist.

I. Die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises (I) von 0^0 bis -20^0.

Zur Feststellung dieser Kurve kamen zwei verschiedene Verfahren in Anwendung, das Verfahren willkürlicher Druck- oder Volumenänderungen bei konstanter Badtemperatur und das Verfahren willkürlicher Temperaturänderungen bei konstant erhaltenem Volumen.

1. Das Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei konstanter Badtemperatur ist ausführlich beschrieben worden. Es

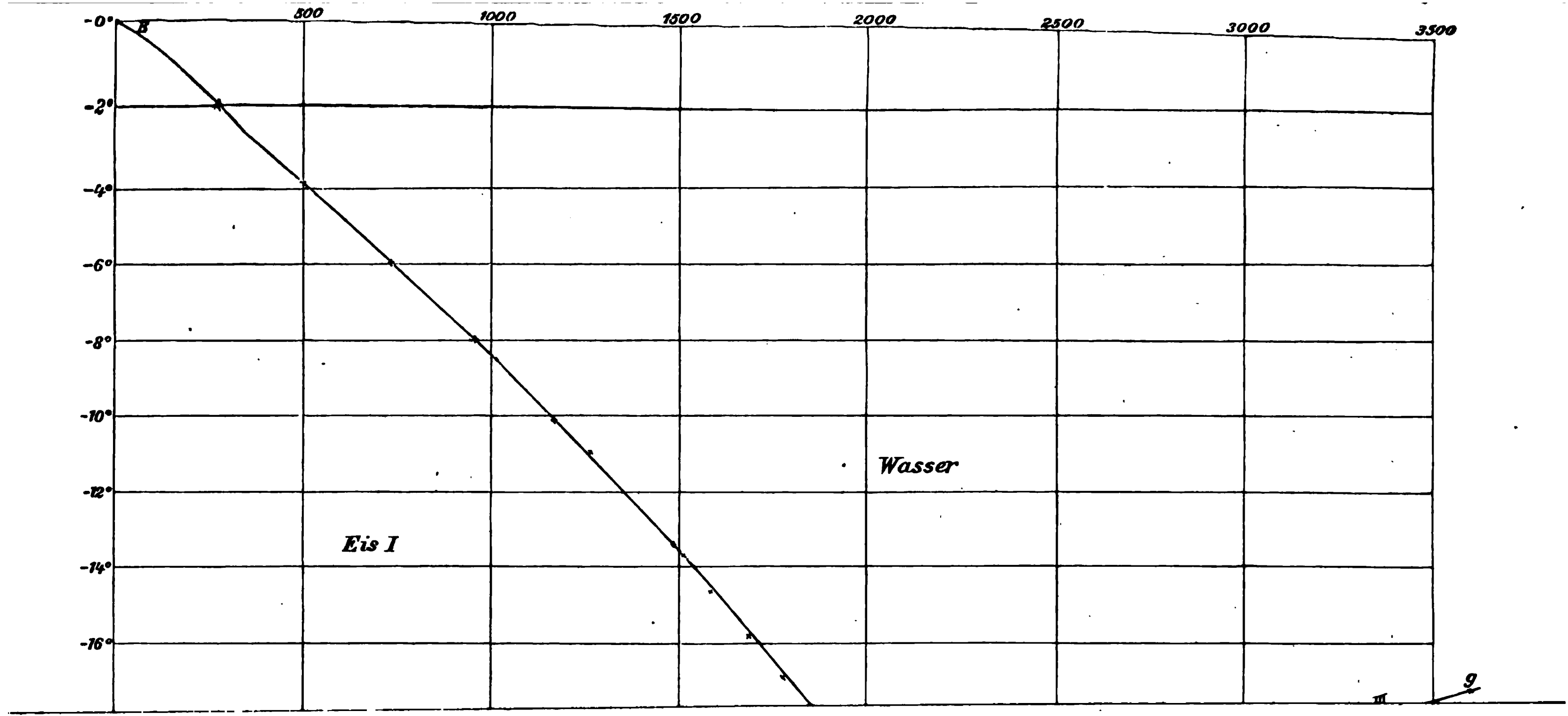
beruht darauf, daß nach einer willkürlichen Volumenverkleinerung eines Gemenges von Kristallen und ihrer Schmelze der Druck durch Bildung der Phase kleineren spezifischen Volumens zuerst schneller, dann langsamer zum Gleichgewichtsdruck hin zurückfällt. Nach einer willkürlichen Druckerniedrigung erfolgt das Gegenteil. Betragen die willkürlichen Druckänderungen je 200 kg, so sind, wenn man nach jeder Änderung 10 Minuten wartet, die Enddrucke um 40—100 kg verschieden. Durch Wiederholung der Druckänderungen gelangt man zu Enddrucken, die um 10 bis 20 kg differieren. Diese Differenzen findet man in Klammern neben dem Mittel aus den beiden Enddrucken, dem Gleichgewichtsdruck. Auf Erhaltung unveränderter Badtemperatur wurde besonders geachtet. Die größten Temperaturschwankungen betrugen im Laufe einer Stunde $\pm$ 0,01°.

Tabelle I.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg		$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
– 20,59	2092	(9)	– 10,11	1166	(28)
20,56	2090	(10)	10,11	1171	(18)
20,54	2091	(9)	7,98	955	(20)
17,60	1835	(20)	7,12	819	(22)
17,64	1843	(10)	5,98	720	(6)
17,60	1843	(13)	4,00	504	(18)
17,59	1842	(15)	4,00	501	(7)
13,62	1506	(22)	2,00	268	(9)
13,39	1847	(15)	2,02	267	(6)

In Fig. 81 findet man diese Punkte mit stehenden Kreuzen bezeichnet.

2. Da die Volumenänderung bei der Schmelzung des Eises recht bedeutend ist, so konnte hier zur Feststellung der Schmelzkurve auch das Verfahren willkürlicher Temperaturänderungen bei konstant erhaltenem Volumen angewandt werden. Solange noch Eis und Wasser vorhanden sind, muß sich der Druck auf der Schmelzkurve bewegen, wenn die Temperatur des Bades mit der des Eis-Wassergemenges übereinstimmt. Damit es zu dieser Übereinstimmung kommt, wurde 30—40 Minuten nach jeder willkürlichen Temperaturänderung gewartet. Während dieser Zeit wurde die Badtemperatur bis auf $\pm$ 0,02° unverändert erhalten. Schließlich wurden die Temperatur und der Druck notiert.



-0°
-2°
-4°
-6°
-8°
-10°
-12°
-14°
-16°
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
B
Eis I
Wasser
III
9

Tabelle II.

Zeit	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
4^h 5^m	− 16,9	1775
4 40	− 15,8	1692
5 20	− 14,6	1585
5 40	− 13,7	1515
6 20	− 10,9	1270
7 0	− 8,5	1015

Zum Schluß wurde der Gefrierpunkt des Wassers, das eine Woche lang mit Petroleumäther und Toluol in Berührung gewesen war, bestimmt. Waren Eis und Wasser zu gleichen Teilen vorhanden, so lag der Gefrierpunkt dieses Wassers beim Druck 1 kg bei $-0{,}10^0$ kor.

In Fig. 81 findet man die Punkte der Tab. II mit liegenden Kreuzen bezeichnet. Die Differenzen zwischen beiden Versuchsreihen steigen auf $0{,}1^0$, entsprechend 10 kg.

Die folgende Tabelle gibt die von $2{,}5^0$ zu $2{,}5^0$ graphisch interpolierten Schmelzdrucke. Zwischen $-2{,}5$ und -20^0 krümmt sich die Schmelzkurve deutlich zur Druckachse hin. Berücksichtigt man, daß bei der Schmelzung der Eismenge, die eine g-Kalorie verbraucht, eine Kontraktion von 0,001 336 ccm eintritt, so würde dT/dp pro kg

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{r \times 42{,}6} - 0{,}001\,336 . \frac{273}{42{,}6} = 0{,}008\,56^0$$

bei 0^0 sein. Vergleicht man diesen Wert mit den dT/dp-Werten der Tab. III, so ersieht man, daß oberhalb $-2{,}5^0$ die Schmelzkurve einen Wendepunkt hat. Es hängt dieser Wendepunkt wohl mit dem Umstande zusammen, daß sich bei den Schmelzkurvenpunkten oberhalb $-2{,}2^0$ das mit dem Eise im Gleichgewicht befindliche Wasser bei Erwärmung zusammenzieht, unterhalb dieses Punktes aber ausdehnt.

Tabelle III.

t	p kg	Δp	$-\frac{\Delta t}{\Delta p} \times 10^4$	$-\frac{\Delta p}{\Delta t}$
− 0,1	1			
		335	74	135
2,5	336			
		279	90	112
5,0	615			
		275	91	110
7,5	890			
		265	94	106
10,0	1155			
		250	100	100
12,5	1410			
		215	116	86
15,0	1625			
		210	119	84
17,5	1835			
		207	116	81
20,0	2042			
22,1	2200			

II. Die Schmelzkurven der Eisarten II und III.

Außer der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I gibt es noch zwei Schmelzkurven zweier bisher unbekannter Eisarten, die, während die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen geht, zu höheren Temperaturen ansteigen. Um auf eine dieser Schmelzkurven zu gelangen, bedarf es eines kleinen Kunstgriffes. Steigert man zwischen — 16^0 bis — 22^0 den Druck über den Schmelzdruck einer der neuen Eisarten, so tritt ihre spontane Bildung, was ja so häufig stattfindet, nicht sogleich ein. Im Laufe einer halben Stunde bildet sich bei — 21^0 unter 3000—3500 kg in 40 ccm kein Kern jener Eisarten, das Wasser bleibt flüssig. Um auf die Schmelzkurven der Eisarten II und III zu gelangen, muß man die Temperatur des gewöhnlichen Eises unter — 22^0 erniedrigen und den Druck auf mindestens 2400 kg steigern. Erniedrigt man die Temperatur auf — 30^0 bis — 60^0, so erhält man das Eis III, bei — 80^0 das Eis II. Verkleinert man nun das Volumen bis zur vollständigen Umwandlung des Eises I, so gelangt man bei Erwärmung, wobei der Druck am besten auf 2500 kg oder höher zu halten ist, auf eine der Schmelzkurven, je nachdem welche der Eisarten man hatte entstehen lassen.

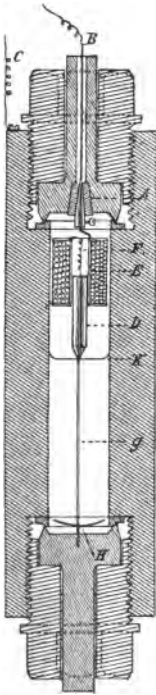


Fig. 82.

Um bei der Beurteilung der Frage, ob Schmelzung oder Kristallisation vor sich geht, nicht allein aus den Druckänderungen bei konstantem Volumen Schlüsse zu ziehen, wurde in den Versuchszylinder ein Stromunterbrecher untergebracht, der den großen Viskositätssprung bei der Kristallisation anzeigte. Fig. 82 gibt einen Durchschnitt durch den großen Stahlzylinder nebst der Anordnung des Unterbrechers. Das obere Verschlußstück aus Stahl ist durchbohrt und mit dem Ebonitkonus *A*, durch den ein konischer Kupferdraht, *B*, führt, geschlossen. Verbindet man die Drahtenden *C* und *B* mit einer Stromquelle, so tritt der Strom durch den Draht *B* in die Spule

E und durch den Draht *F* in den Eisenkörper *D*, durch den Platindraht *G* in den Platinteller *H*, den Stahlzylinder und in den Draht *C*. In den Stromkreis waren ferner noch eine Glühlampe und ein empfindliches Ampèremeter geschaltet. Bis *K* stand das Wasser, über demselben befand sich die Mischung von Petroleumäther und Toluol. War alles flüssig, so spielte bei Stromschluß der Unterbrecher, die Lampe brannte flackernd und rotglühend, und das Ampèremeter zeigte 0,25 Ampère. War der Unterbrecher bei der Kristallisation vom Platinteller abgehoben, was gewöhnlich bei der Bildung des Eises I eintrat, so ging nach Stromschluß nur ein Strom von wenigen Milliampère durch das Eis. War der Unterbrecher auf seiner Unterlage angedrückt, was besonders bei der Bildung der Eisarten II und III aus dem Eise I stattfand, so zeigte das Ampèremeter 0,75 Ampère und die Lampe brannte konstant gelbglühend. Mit diesem Unterbrecher ist das ganze untersuchte Zustandsgebiet durchsucht worden. Kleine Viskosität, flackernd rotglühendes Brennen, wurde nur oberhalb der Schmelzkurven der Eisarten I und III, oberhalb der Kurven *BD* und *DG* (Fig. 81), konstatiert, unterhalb derselben, Unterkühlungen ausgeschlossen, arbeitete der Unterbrecher nicht.

1. Bestimmungen bei konstanter Temperatur.

Nachdem alles zusammengestellt und auf vollkommenen Schluß nach Schließung des Hahnes bei 4000 kg geprüft war, wurde nach Druckerniedrigung auf 100 kg der Versuchszylinder auf -21^{0} in Salz- und Schneemischung abgekühlt und das gewöhnliche Eis gebildet. Dann wurde der untere Teil des Zylinders in Schnee-Chlorcalciummischung weiter abgekühlt und schließlich nach Bildung des Eises III durch Drucksteigerung auf 2500 kg der Zylinder wieder in das Schnee-Salzbad zurückgebracht. Zur Bildung von Wasser wurde der Druck auf 2270 kg gebracht und bei konstantem Volumen die durch Schmelzung, bezw. nach einer Drucksteigerung die durch Kristallisation hervorgerufenen Druckänderungen beobachtet. Die Anfangs- und Enddrucke findet man in folgender Tabelle.

Tabelle IV.

Zeit	Druck	Temp.	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
$2^h\,14^m$	2270	−21,15		
27	2338		−21,03	2394 (162)
30	2525	−21,25		
37	2500			
42	2398	−21,15		
57	2420		−21,03	2480 (170)
58	2630	−21,15		
3^h 20	2590			

Nach Drucksteigerung auf 2800 wurde die Badtemperatur auf — 20,6° gehoben.

Zeit	Druck	Temp.	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
$4^h\,28^m$	2400	−20,6		
50	2500		−20,5	2570 (190)
52	2718	−20,6		
60	2690			
5^h 3	2290	−20,6		
14	2420		−20,5	2547 (305)
16	2770	−20,6		
29	2725			

Nach Druckerniedrigung auf 2300 schmolz, während die Badtemperatur auf — 20° stieg, unter Druckanstieg in 30 Minuten das Eis III, und nach Stromschluß arbeitete der Unterbrecher, während er vorher von seiner Unterlage nicht gehoben werden konnte.

2. Bestimmungen bei konstantem Volumen und steigender Temperatur.

Erhält man das Volumen eines Stoffes, der sich anfangs im kristallisierten Zustande befindet, konstant und steigert die Temperatur langsam, so wird der Druck vor und nach der Schmelzung sich langsamer ändern, als während der Schmelzung. Geht die Schmelzung bei konstantem Druck unter Volumenvergrößerung vor sich, so wird der Druck während der Schmelzung schneller als vor und nach derselben steigen; tritt beim Schmelzen Kontraktion ein, so wird der Druck während derselben fallen, vor und nach derselben aber steigen. Nach diesem Verfahren wären wohl am bequemsten die Punkte einer Schmelzkurve in der Nähe ihres Maximums zu bestimmen, da das Verfahren willkürlicher Volumenänderungen bei konstanter Temperatur überall, wo es sich um

kleine Volumenänderungen und bedeutende Schmelzwärmen handelt, sehr zeitraubend wird und an Sicherheit verliert, je näher man dem maximalen Schmelzpunkt kommt, je kleiner Δv im Verhältnis zu R wird.

Zwei Versuche bei konstantem Volumen sind in Fig. 83 graphisch dargestellt. Man überblickt die Abhängigkeit der direkt abgelesenen Drucke und Temperaturen. Der eine Versuch bezieht sich auf die Schmelzung von Eis II, der andere auf die von Eis III. Das eine Mal kam man von der Umwandlungskurve des Eises I in das Eis II, das andere Mal von der des Eises I

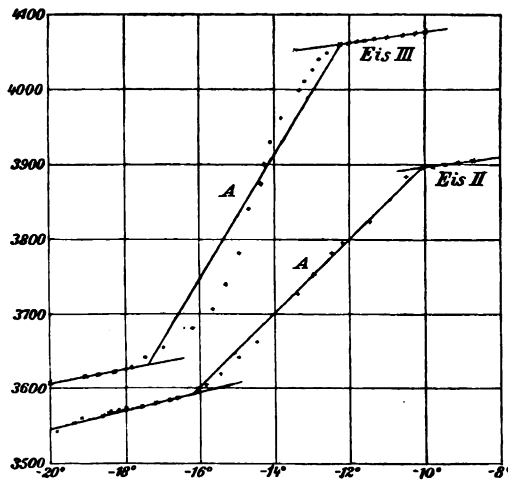


Fig. 83.

in das Eis III. Man unterscheidet deutlich die Perioden des langsamen Druckanwachses, solange alles kristallisiert oder alles flüssig ist, von der Periode des Schmelzens, während welcher der Druck mit steigender Temperatur im Laufe von $1^1/_2$ Stunden ($0,6^0$ Temperatursteigerung pro 10 Min.) viel schneller anwächst. War der Druck bis A gestiegen (vgl. Fig. 83), so fing der Unterbrecher an zu arbeiten, es handelt sich hier also sicher um Schmelzung. Der Druck und die Temperatur des Beginnes der Schmelzung geben einen Punkt der Schmelzkurve. Durch zu schnelle Temperatursteigerung des Bades könnte für den Druck der beginnenden Schmelzung eine zu hohe Temperatur notiert werden. Andererseits kann, wenn der Stoff nicht chemisch ho-

mogen ist, die Schmelzung bei zu niedriger Temperatur beginnen. Diese möglichen Fehlerquellen scheinen hier nur wenig gewirkt zu haben, denn der Punkt 3 der Schmelzkurve des Eises III, Tabelle V, liegt nur um 0,1° höher als der entsprechende Punkt der Tabelle IV, bestimmt nach dem Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei konstanter Temperatur, Außerdem ordnen sich auch die Punkte 1 und 2 der Tabelle V mit denen der Tabelle IV in einen kontinuierlichen Kurvenzug, in den auch der sicher bestimmte Tripelpunkt D (vgl. Fig. 81) fällt. Die Schmelzkurve des Eises III krümmt sich deutlich zur Druckachse. Die Interpolationsformel

$$t^0 - 22{,}0^0 = 0{,}00438\,(p - 2200) - 77 \times 10^{-8}(p - 2200)^2$$

gibt das durchmessene Stück wieder. Extrapoliert man, so findet man, daß der maximale Schmelzpunkt des Eises III bei 5040 kg und — 15,8° liegen würde.

Tabelle V.

	Beginn der Schmelzung $t_{kor.}$	$p_{kor.}$	$p_{2\,unkor.}$	$p_{1\,unkor.}$
Eis II ?	– 16,1	3565	3892	3667
Eis III 1.	– 17,3	3605	4060	3680
Eis III 2.	– 19,2	2895	3460	2990
Eis III 3.	– 20,4	2555	—	—

Außerdem können aus diesen Versuchen die Volumenänderungen beim Schmelzen ganz in der Nähe der Schmelzkurve des Eises III abgeleitet werden. Die Drucksteigerung, die allein von der Schmelzung herrührt, erhält man, wenn man vom Druck p_2, der bei der vollständigen Schmelzung erreicht wurde, den Druck p_1 subtrahiert, der bei der Temperatur der vollständigen Schmelzung erreicht worden wäre, wenn die Schmelzung nicht eingetreten wäre. Bezeichnet ϱ das Volumen, das man bei konstanter Temperatur in das Gefäß mit seinem Inhalt pressen muß, damit der Druck um 1 kg ansteigt, so ist die Volumenänderung beim Schmelzen $\Delta v = \varrho\,(p_2 - p_1)$. Bei 3000 kg wurde $\varrho = 0{,}0027$ ccm und bei 3800 kg $\varrho = 0{,}0025$ ccm pro 1 kg gefunden. Für 40 g Wasser ergibt sich Δv zu 1,27 bezw.

0,95 ccm, oder pro 1 g Wasser zu 0,032 ccm bei 3000 kg und zu 0,024 ccm bei 3800 kg. Die Volumenänderung Δv nimmt mit steigendem Druck auf der Schmelzkurve des Eises ab, man hat also, abgesehen von der Gestalt der Kurve, noch außerdem einen Grund, auf einen maximalen Schmelzpunkt des Eises III zu schließen.

Soweit kann man wohl betreffs Interpretation der Versuchsresultate nur einer Meinung sein. Außerdem ist aber noch ein Punkt, der in der Tabelle als Schmelzpunkt des Eises II bezeichnet ist, bestimmt worden, und gerade dieser Punkt läßt sich nicht gut unterbringen.

Nachdem bei -80^0 das Eis II gebildet war, bewegte sich beim Erwärmen. bis -27^0 der Druck auf der Umwandlungskurve des Eises I in das Eis II (Fig. 84). Darauf wurde das Eis I vollständig ins Eis II umgewandelt und der Druck auf 3500 kg gesteigert. Von -23^0 bis $-16{,}1^0$ stieg der Druck proportional dem Anstieg des Bades, bei letzterer Temperatur begann die Schmelzung, wie aus Fig. 83 ersichtlich. Man hat also allen Grund anzunehmen, daß der fragliche Punkt der Schmelzkurve des Eises II angehört und ihn infolgedessen mit dem Tripelpunkt E zu verbinden. Doch spricht folgender Grund dagegen. In den Tripelpunkten E und D können die Schmelzwärmen der Eisarten II und III nur wenig verschieden sein und betragen ungefähr 60—70 Kal. Ferner ergab sich die Volumenänderung beim Schmelzen des Eises III zu 0,024 ccm pro 1 g bei 3800 kg und die des Eises II zu 0,014 ccm bei 3700 kg. Verbindet man den fraglichen Punkt mit dem Tripelpunkt E, so würde für die Schmelzkurve des Eises II dT/dp zu 0,0050 folgen, während für die des Eises III dT/dp zu 0,0044 gefunden wurde. Die Schmelzwärme des Eises II im fraglichen Punkt könnte also nur 0,55 der Schmelzwärme des Eises III bei fast demselben Druck und einer um $1{,}5^0$ tieferen Temperatur betragen, sie müßte also vom Tripelpunkt E um 30 Kal. abgenommen haben. Es bleibt nur übrig, die Möglichkeit zuzulassen, daß sich während und bald nach der neuen Drucksteigerung auf 3500 kg eine neue Eisart gebildet hat.

Die Schmelzkurve des Eises II muß im Tripelpunkt E beginnen und anfangs dicht unter der Schmelzkurve des Eises III verlaufen. Wo diese beiden Kurven sich schneiden, dafür hat

man keine Anhaltspunkte. Ihr Schnittpunkt ist aber ein weiterer Tripelpunkt, in dem die Umwandlungskurve der beiden Eisarten II und III anfängt.

Erwägt man, daß zwischen 2000—3000 kg der Abstand der Schmelzkurven nur 0,4° beträgt, berücksichtigt man die Schwierigkeit der Bildung des Eises II und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer weiteren neuen Eisart, so wird man den Abbruch der Untersuchung an dieser Stelle entschuldigen.

Tabelle VI.

Schmelzkurve des Eises III.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$	
− 22,0	2210	Tripelpunkt *E*
− 21,0	2437	bei konstanter Temperatur
− 20,5	2558	
− 19,2	2895	bei konstantem Volumen
− 17,3	3605	

III. Die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II.

Erhöht man auf gewöhnlichem Eise bei — 80° den Druck bis 2450 bezw. 2700 kg, so fällt der Druck sehr schnell auf 2100—2000 kg zurück. Es bildet sich hierbei das Eis II. Da die Volumenänderung beim Übergang des Eises I ins Eis II 17 Proz. des Volumens des Eises I beträgt, also ungewöhnlich groß ist, und da die Umwandlungswärme ungewöhnlich klein ist, so kann man sich zur Festlegung der Umwandlungskurve des Verfahrens langsamer Temperatursteigerung bei konstantem Volumen bedienen. Sind anfangs bei — 80° die beiden Eisarten in ungefähr gleicher Menge vorhanden, so braucht man nur den Haupthahn des Druckzylinders zu schließen, um von Zeit zu Zeit den Druck und die Temperatur abzulesen. Der Stahlzylinder wurde zuerst auf — 20° gebracht und dann weiter in Äther unter Zufügen von Kohlensäureschnee gekühlt, dieser wurde zugefügt, bis er sich im Äther hielt. Dabei sank die Temperatur auf ungefähr — 82° und wurde durch Zufügen von Kohlensäureschnee 1 bis 2 Stunden lang unverändert erhalten. Dann erst überließ man das Bad sich selbst, da die sich entwickelnden Kohlensäureblasen das Umrühren besorgen. In 10 Stunden stieg die Temperatur von — 80° bis — 20°.

Die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II wurde drei mal durchmessen. Beim ersten Versuch (Tab. VII) war die Menge der beiden Eisarten ungefähr gleich; ihre Gesamtmenge betrug 80 g. Außer den Beobachtungen bei konstantem Volumen (oder bei geschlossenem Hahn) wurde noch von Zeit zu Zeit das Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei fast konstanter Temperatur angewandt. Von diesen Beobachtungen sind nur die willkürlich eingestellten Anfangsdrucke und die Enddrucke angegeben.

Beim zweiten Versuch (Tab. VIII) wurde die Menge der Eisarten zwischen — 40° und — 20° erheblich geändert. Die Gesamtmenge des Eises betrug 40 g. Schließlich wurde der dritte Versuch (Tab. X) zur angenäherten Bestimmung der Volumenänderungen bei der Umwandlung angestellt. Dabei wurde die Menge der Eisarten in noch weiteren Grenzen geändert. Beim zweiten und dritten Versuch befand sich der Unterbrecher im Zylinder. Im übrigen wurden die Bedingungen des ersten Versuches eingehalten.

Tabelle VII.

Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II.

Zeit	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	
$11^h\,55^m$	— 80,3	1896	geschlossener Hahn
60	80,0	1896	
$12^h\ 5^m$	79,8	1896	
15	79,8	1896	
26	79,3	1785	willkürl. Druckänderung
29		1825	
30	79,1	1945	—79,2 1872 (105)
33		1930	
37	77,8	1907	geschlossener Hahn
50	77,3	1930	
$1^h\,17^m$	75,9	2000	willkürl. Druckänderung
20		1990	
20,5	75,9	1940	—75,9 1973 (43)
24		1957	
$1^h\,30^m$	75,8	1940	geschlossener Hahn
35	74,8	1951	
40	74,3	1956	
45	73,7	1963	
60	72,5	1975	

Tabelle VII (Fortsetzung).

2^h $12{,}5^m$	− 70,8	1960	willkürl. Druckänderung
16		1977	− 70,7 1992 (30)
16,5	70,7	2025	
20		2007	
35	68,7	2007	geschlossener Hahn
50	66,5	2030	
3^h 5^m	65,0	2045	
22	63,5	2057	
30	61,5	2075	
31	61,0	2165	willkürl. Druckänderung
34		2095	− 60,8 2067 (55)
35	60,7	1995	
37		2040	
55	49,2	2145	geschlossener Hahn
60	48,5	2150	
5^h 5^m	47,6	2155	
15	45,6	2163	
28	45,0	2135	willkürl. Druckänderung
31		2165	− 44,9 2172 (15)
31,5	44,8	2205	
34		2180	
40	43,5	2186	geschlossener Hahn
50	42,4	2195	
6^h 0^m	40,8	2215	
15	39,8	2228	
20	39,0	2232	
31	37,5	2165	willkürl. Druckänderung
34		2235	− 37,4 2239 (8)
35	37,3	2285	
37		2243	
40	37,2	2245	geschlossener Hahn
45	34,5	2258	

Während einer Volumenverkleinerung von 10 ccm in 3 Minuten hielt sich der Druck unverändert auf 2275 kg, und während einer gleichen Volumenvergrößerung mit derselben Geschwindigkeit unverändert auf 2260 kg.

$6^h\,35^m$	30,8	2255	geschlossener Hahn
$7^h\ \ 5^m$	29,8	2245	
10	29,5	2240	
20	28,6	2235	
40	27,5	2234	

Zwischen — 27° und — 24° blieb bei einer Volumenvergrößerung und einer folgenden Volumenverkleinerung von 10 ccm in 5 Minuten der Druck unverändert 2235 kg.

$8^h\ \ 5^m$	21,3	2210
15	20,0	2210
30	19,5	2210
45	18,7	2210

Darauf fiel der Druck schnell auf die Schmelzkurve des Eises I.

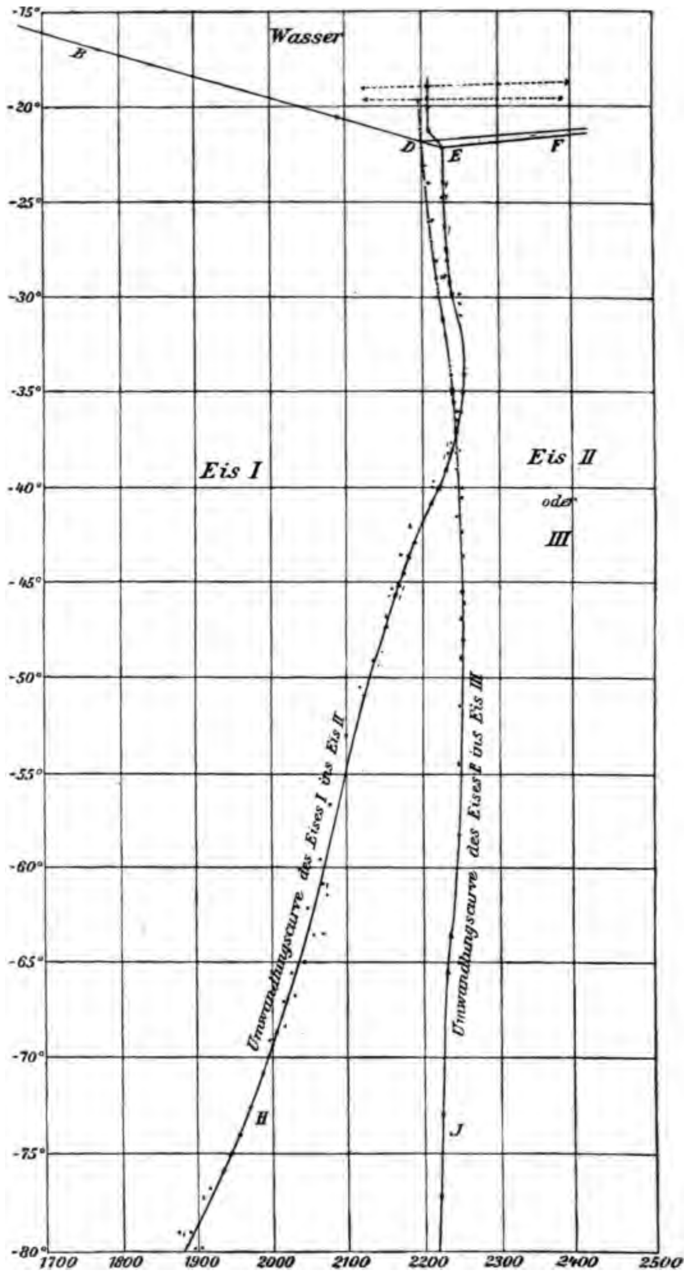
Tabelle VIII.

Beobachtungen bei geschlossenem Hahn

Zeit	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg					
$12^h\,40^m$	— 67,0	2015	20 g Eis I und 20 g Eis II				
50	64,8	2025					
60	62,2	2040					
$1^h\,10^m$	59,5	2057					
23	56,5	2057					
40	53,0	2100					
50	50,5	2119					
60	49,0	2135					
$2^h\,10^m$	46,8	2153					
20	45,0	2165					
30	43,5	2175					
55	39,5	2215	10	g Eis I	und	30	g Eis II
$3^h\ \ 5^m$	38,0	2235	5	„	„	35	„
20	36,0	2255	10	„	„	30	„
35	33,7	2257	10	„	„	30	„
60	30,5	2255	20	„	„	20	„
$4^h\,30^m$	27,3	2235	5	„	„	35	„
38	26,5	2235	5	„	„	35	„

Bei steigender Temperatur und konstant erhaltenem Volumen stieg der Druck von — 20° an zur Schmelzkurve des Eises II.

In Fig. 84 findet man die Punkte der drei Tabellen VII, VIII und X. Die liegenden Kreuze geben die bei geschlossenem Hahn bestimmten Punkte der Tabelle VII. Die liegenden Kreuze mit einem Index beziehen sich auf die Punkte derselben Versuchs-



Wasser
B
D
E
F
Eis I
Eis II
oder
III
Umwandlungscurve des Eises I ins Eis II
Umwandlungscurve des Eises II ins Eis III
H
J
-15°
-20°
-25°
-30°
-35°
-40°
-45°
-50°
-55°
-60°
-65°
-70°
-75°
-80°
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500

Fig. 84.

reihe, erhalten nach willkürlichen Druckänderungen. Die Punkte der Tabelle VIII sind mit Punkten und die der Tabelle X mit stehenden Kreuzen bezeichnet. Man wird einige in den Tabellen gegebene Punkte nicht finden, dafür aber einige andere, die in den Tabellen wegen Raumersparnis nicht angegeben sind.

Zwischen — 50° und — 70° sind die Differenzen zwischen den drei Versuchsreihen am größten und steigen hier auf 2°, entsprechend 20 kg. Bei höheren Temperaturen, bei denen sich die Temperatur des Bades etwas langsamer änderte, betragen die größten Differenzen höchstens 1°, entsprechend 10 kg. Die Hauptursache dieser Differenzen ist der Unterschied zwischen der Badtemperatur und der Temperatur des Eises im Zylinder. Von der Menge der Eisarten, die hier miteinander im Gleichgewicht sind, ist der Umwandlungsdruck unabhängig.

Bestimmung der Volumenänderung bei der Umwandlung des Eises I ins Eis II.

Die Volumenänderung bei der Umwandlung kann man in angenäherter Weise auf folgendem Wege bestimmen[1]). Verkleinert man das Volumen v eines Stoffes, wobei der Druck p auf der Kurve AB bis zum Umwandlungsdruck ansteigt (Fig. 85), so bleibt während der Umwandlung der Druck konstant und steigt nach vollendeter Umwandlung auf der Kurve DC. Die Unterschiede der Abszissen von C und B geben direkt die gesuchte Volumenänderung Δv. Wird bei der Umwandlung Wärme frei, so kann in praxi die Umwandlung nicht bei konstantem Druck vollzogen werden, der Druck wird dann während der Umwandlung auf der Kurve EB steigen.

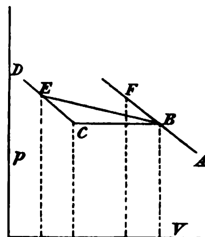


Fig. 85.

Man hätte dann die Differenz der Abszissen von E und C von dem Unterschiede der Abszissen von E und B zu subtrahieren, um den Δv-Wert zu erfahren. Tritt eine Verzögerung der Umwandlung ein, (der Druck muß, bevor die Umwandlung eintritt, bis zum Punkt F gesteigert werden) so wartet man, bis der Druck vom Punkt F bis fast auf den Gleichgewichtsdruck zurückgefallen ist, bevor man das Volumen verkleinert. Der Unterschied der

[1]) Das S. 204 beschriebene Verfahren der Bestimmung der Volumenänderungen wurde erst nach der Ausführung dieser Bestimmungen ausgearbeitet.

Abszissen von *F* und *B* ist zum Unterschiede der Abszissen von *E* und *F* hinzuzuzählen.

In dieser Weise wurde bei der Bestimmung der Volumenänderung bei der Umwandlung des Eises I ins Eis II verfahren. Im Versuchszylinder befanden sich 40 g Wasser. Die Verschiebungen des Preßkolbens wurden auf einer am Preßpumpenzylinder angebrachten Skala abgelesen. Der Querschnitt des Preßkolbens betrug 0,578 qcm. Die Volumenabnahme ist gewöhnlich etwas größer als die Volumenzunahme gefunden, weil der Preßkolben (aus Kernleder) nicht ganz dicht schloß. Außerdem können sich im Eise II leicht Nester des Eises I bilden, die erst bei höheren Drucken zusammengepreßt werden.

Tabelle IX.

t^0	Volumenabnahme bei der Bildung von Eis II aus Eis I pro 1 g	t^0	Volumenzunahme bei der Bildung von Eis I aus Eis II pro 1 g	Mittel
– 76°	0,170 ccm	– 71°	0,172 ccm	0,171 ccm
– 55	0,182 „	– 54	0,177 „	0,180 „
– 32	0,200 „	– 35	0,186 „	0,193 „

Man ersieht, daß zwischen – 73° und – 32° die Volumenänderung bei der Umwandlung ungewöhnlich groß ist und sich nicht wesentlich ändert. Der Temperaturkoeffizient der Volumenänderung, der sich aus diesen Bestimmungen ableiten würde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach zu groß.

Um vollständig sicher zu gehen, daß man es bei jenen Umwandlungen auch wirklich mit der Umwandlung von Eis I ins Eis II zu tun hat, wurde nach jeder Umwandlung der Gleichgewichtsdruck aufgesucht. Bei einem Teil der Bestimmungen war wenig Eis I, nicht über 1 Proz. der Gesamtmenge vorhanden, diese Gleichgewichtsdrucke sind mit einem Stern gekennzeichnet, bei einem anderen Teil der Bestimmungen war nicht über 1 Proz. des Eises II vorhanden.

Tabelle X.

$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
– *80,0	1900	– *50,0	2135
66,5	2020	*42,0	2185
*63,5	2070	36,5	2245
56,0	2110	*30,0	2255

IV. Die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III.

Bei Druckerhöhung auf 2400 kg bei — 22° bis — 60° bildet sich aus dem gewöhnlichen Eise das Eis III. Die Umwandlungskurve dieser beiden Eisarten kann bei alleiniger Gegenwart von Eis I nicht so weit überschritten werden, wie die der Eisarten I und II bei der Bildung des Eises II. Es wurden vier verschiedene Versuche zur Feststellung der Umwandlungskurve von I in III angestellt. Beim ersten Versuch, Tabelle XI, befanden sich 80 g Wasser im Stahlzylinder; die den Druck übertragende Flüssigkeit war Toluol; die Messungen erstrecken sich von — 40° bis — 20°. Nachdem bei — 50° ungefähr die Hälfte des Eises I umgewandelt war, wurde der Haupthahn geschlossen, und bei konstantem Volumen die Temperatur des Bades und der Druck im Zylinder von Zeit zu Zeit notiert. Beim zweiten Versuch, Tabelle XII, waren 40 g Wasser genommen; als Druckübertrager diente die Mischung von Toluol und Petroleumäther. Nach Bildung des Eises III bei — 63° wurde der Hahn geschlossen.

Tabelle XI.

Zeit	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
3h 49m	— 40,0	2245
54	39,0	2245
4 17	35,6	2245
30	34,2	2240
45	32,0	2235
5 0	31,0	2231
10	30,1	2227
30	28,1	2223
45	27,2	2217
6 10	25,9	2214
32	24,2	2212
45	23,2	2203
60	22,2	2200
7 15	21,1	2200
35	20,1	2199

Nach weiteren 15 Min. fing der Druck an, schnell auf die Schmelzkurve des Eises I zu fallen.

Tabelle XII.

Zeit	$t_{kor.}$	$p_{kor.}$ kg
6h 26m	— 59,0	2245
33	55,5	2245
40	51,5	2245
46	49,0	2250
53	46,0	2255
59	43,5	2255
7 2	42,5	2257
8	40,6	2257
11	40,0	2255
17	38,2	2253
24	36,2	2249
32	34,5	2240
41	32,0	2235
52	30,0	2225
58	29,0	2220
8 5	26,0	2215

Nach bedeutender Volumenverkleinerung stieg der Druck bei weiter steigender Temperatur auf die Schmelzkurve des Eises III.

Ferner wurde noch ein Versuch ohne Anwendung eines fremden Drucküberträgers angestellt. Der Versuchszylinder wurde vollständig mit Wasser gefüllt, ebenso der Kompressor und die Hilfspumpe. Während der Abkühlung des Versuchszylinders, dessen zum Kompressor führendes Verbindungsrohr anfangs offen war, wurde aus letzterem langsam ein schmaler Eiszylinder von 2 mm Durchmesser und 10 cm Länge gepreßt. Nach der Abkühlung auf — 80° wurde das Verbindungsrohr mit dem Kompressor verbunden. Die 100 ccm Wasser waren gezwungen, einen nicht größeren Raum als 100 ccm einzunehmen, infolgedessen mußte sich aus dem gewöhnlichen Eise oder direkt aus dem Wasser ein viel dichteres Eis gebildet haben. Da man jetzt bei Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke auf die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III gelangt, so folgt daraus, daß, nachdem bei der Abkühlung des Wassers in einem geschlossenen Gefäß anfangs ein Teil ins Eis I übergegangen ist, sich unterhalb — 22° entweder direkt aus dem Wasser oder aus dem Eise I das Eis III bildet, und daß in einem solchen Gefäß bei noch so starker Abkühlung der Druck nicht über 2255 kg steigen kann.

Die sogenannte Sprengkraft des Wassers beim Gefrieren ist also nicht so sehr erheblich und hat eine feste obere Grenze, die durch verzögerte Bildung des Eises III bis auf höchstens 2400 kg für kurze Zeit steigen kann, dann aber bei — 40° bis — 50° auf 2255 kg fallen muß und bei jeder anderen Temperatur, gleichgültig ob höher oder niedriger, diesen Druck nicht erreichen kann.

Die Aufsuchung des Gleichgewichtsdruckes wurde in folgender Weise vorgenommen. Bei Drucksteigerung auf 2280 bis 2300 kg trat bei diesem Drucke ein plötzliches schnelles Zurückfallen des Druckes auf den Druck I der Tabelle XIII ein, der nach 2 Minuten erreicht wurde. Dann wurde der Druck auf 2100 bis 2160 kg erniedrigt, worauf ein schneller Anstieg erfolgte, der nach 2 Minuten zu dem Druck II der Tabelle führte. Diese Umwandlungen beziehen sich nur auf einen kleinen Teil der ganzen Eismasse, der sich im oberen Teil des Versuchszylinders befand.

Tabelle XIII.

Zeit	$t_{kor.}$	I	II	Mittel aus I und II
$12^h\ 40^m$	— 77,2	2240	2220	2230
1 0	72,7	2242	2210	2226
1 40	65,5	2240	2220	2230
2 25	58,4	2240	2240	2240
3 0	48,2	2260	2240	2225
3 30	41,7	2250	2240	2245
4 35	29,4	2240	2220	2230

In Fig. 84 sind die Punkte der Tabelle XI als stehende Kreuze, die der Tabelle XII als Punkte und die der Tabelle XIII als liegende Kreuze eingetragen. Die höchsten Differenzen zwischen den Gleichgewichtsdrucken dieser drei Versuchsreihen betragen 10 kg.

Schließlich wurde noch ein vierter Versuch, bei dem die Volumenänderung der Umwandlung von Eis I ins Eis III und die entsprechenden Gleichgewichtsdrucke zwischen — 50° und — 30° bestimmt wurden, angestellt. Die gefundenen Gleichgewichtsdrucke differieren von den in Fig. 84 verzeichneten um nicht mehr als jene voneinander. Dabei waren in den einzelnen Fällen sehr verschiedene Mengen der beiden Eisarten vorhanden, wie bei den Bestimmungen der Tabelle VIII und X. Auch hier hat die Menge der im Gleichgewicht vorhandenen Eisarten keinen Einfluß auf den Gleichgewichtsdruck. Die Kontraktion bei der Umwandlung des Eises I ins Eis III wurde bei — 30° bis — 35° im Mittel zu 0,193 ccm pro 1 g und bei — 40° bis — 50° zu 0,192 ccm gefunden, also fast ebenso groß wie die Kontraktion bei der Umwandlung von Eis I ins Eis II.

Da die meisten Stoffe, die sich im Wasser lösen, im gewöhnlichen Eise nicht löslich sind, so war zu erwarten, daß die Umwandlungsdrucke des Eises I in die Eisarten II und III durch die Gegenwart anderer Stoffe nicht beeinflußt werden. 40 ccm einer 20 proz. wässerigen Schwefelsäurelösung wurden in einem Glasgefäß in den Versuchszylinder gebracht und mit der Mischung von Toluol und Petroleumäther überschichtet. Hielt man während der Abkühlung von — 20° bis — 80° den Druck auf 2500 kg, so gaben die Bestimmungen der Gleichgewichtsdrucke Punkte, die in der Nähe der Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III liegen. Wurde der Druck erst nach der Abkühlung auf — 80°

gesteigert, so erhielt man Punkte, die in der Nähe der Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II liegen. Die Bedingungen, unter denen sich die beiden dichteren Eisarten bilden, haben sich nicht geändert. Bei — 80° ist die unsprünglich 20 proz. Schwefelsäurelösung ein steifer Brei von Eiskristallen und zäher Schwefelsäurelösung. Die spontane Umwandlung dieser Kristalle in die dichteren Eisarten ging bei Überschreitung ihrer Umwandlungskurven um höchstens 100 kg immer vor sich. Zur spontanen Bildung des gewöhnlichen Eises aus den dichten Eisarten mußten die Umwandlungskurven gewöhnlich um 200—300 kg überschritten werden. Die Gleichgewichtsdrucke beider Umwandlungen wurden von — 80° bis — 45° verfolgt. Ein Einfluß der Schwefelsäurelösung auf die Gleichgewichtsdrucke konnte nicht festgestellt werden.

Ein Versuch, die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II weiter zu verfolgen.

Von den beiden Umwandlungskurven des gewöhnlichen Eises verläuft die von I in III so steil, daß es unwahrscheinlich ist, daß diese Kurve vor Erreichung des absoluten Nullpunktes den Druck Null erreicht. Die andere Umwandlungskurve, die des Eises I ins Eis II, würde aber, wenn man aus ihrem Verlauf zwischen — 70° und — 80° geradlinig extrapoliert, den Druck Null bei — 250° erreichen, oder die Dampfspannungskurve des Eises I schneiden und einen Tripelpunkt bilden. Übrigens ist eine höhere Temperaturkoordinate dieses Tripelpunktes, nach der Krümmung der Umwandlungskurve zwischen — 70° und — 80° zu urteilen, wahrscheinlich. Zur Verfolgung dieser Frage wurden in Dilatometern von 10 ccm Kapazität und dem Wert eines Teilstriches: 1 mm Länge gleich 0,002 ccm, dünnwandige Glasröhren mit je 7 g Wasser eingeschlossen und nach Füllung mit Petroleumäther und Gefrieren in flüssiger Luft (— 180° bis — 185°) abgekühlt. Während der Erwärmung der Dilatometer im Luftbade nahm die scheinbare Ausdehnung des Dilatometerinhaltes in gleichen Zeiträumen langsam und kontinuierlich ab. Unterkühlungserscheinungen ausgeschlossen, kann behauptet werden, daß es zwischen — 80° und — 180° keinen Tripelpunkt des Eises gibt, bei dem eine Umwandlung mit einer Volumenänderung, die größer ist als 0,001 ccm pro 1 g, stattfindet. In flüssiger Luft gekühltes Eis behält seine Doppelbrechung.

V. Die Zustandsfelder des Wassers.

Auf beistehendem Übersichtsdiagramm (Fig. 86) findet man die Felder der bekannten Zustände des Wassers. Die Kurve *B C* ist die Dampfspannungskurve des Wassers, ihr unterer Teil fällt hier mit der *T*-Achse zusammen, ebenso die Dampfspannungskurve des Eises, *A B*. Links von diesen Kurven liegt das Feld stabiler Zustände des Dampfes. Die Dampfspannungskurve des Wassers endet im kritischen Punkt. Umgeht man bei Zustandsänderungen die Dampfspannungskurven, so gelangt man, aber auch nur dann, in kontinuierlicher Weise aus dem Felde des Dampfes in das der Flüssigkeit. Im Tripelpunkt *B*, dem Schmelzpunkt unter dem Druck des gesättigten Dampfes, schneiden sich die Dampfspannungskurven des Eises I, des Wassers und die Schmelzkurve des Eises I.

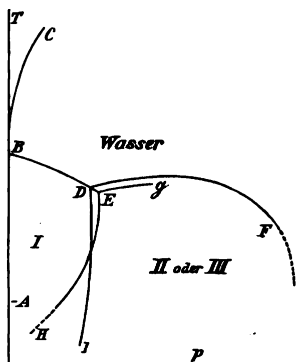


Fig. 86.

Die Grenzen des Feldes stabiler Zustände des Wassers sind: 1. die Dampfspannungskurve des Wassers, 2. die Schmelzkurve des Eises I und 3. die Schmelzkurve des Eises III oder die des Eises II. Im durchforschten Zustandsfelde hat das Wasser einen tiefsten Schmelzpunkt, den Tripelpunkt *E*, bei — 22,4° und 2230 kg; doch sind bei höheren Drucken noch tiefere Schmelzpunkte wahrscheinlich. Treten bei höheren Drucken außer den bekannten Eisarten nicht noch neue auf, so ist bei solchen Drucken nur ein Zustand, der isotrope, mit einer bei konstantem Druck sich stark ändernden Viskosität stabil.

Die Grenzen des Feldes stabiler Zustände des Eises I sind: 1. die Dampfspannungskurve des Eises, 2. die Schmelzkurve des Eises I und 3. die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III oder die des Eises I ins Eis II, je nachdem mit welcher der Eisarten sich das Eis I in Berührung befindet.

Zur Beurteilung der Frage, welche der beiden Eisarten, II oder III, innerhalb des untersuchten Feldes stabiler ist, fehlen die notwendigen Anhaltspunkte; jede der Eisarten ist nur in Abwesenheit der anderen realisiert worden. Die bekannten Grenzen des Eisfeldes II sind: 1. die Umwandlungskurve *EH*, 2. die

Schmelzkurve *E G*, und die Grenzen des Eisfeldes III sind: 1. die Umwandlungskurve *D J*, 2. die Schmelzkurve *D F*.

Die bekannten Tripelpunkte sind 1. der Schmelzpunkt bei 4,6 mm Druck, 2. der Punkt bei — 22,0° und 2200 kg, in dem das Wasser mit den Eisarten I und III im Gleichgewicht ist und 3. der Punkt bei — 22,4° und 2230 kg, in dem das Wasser mit den Eisarten I und II im Gleichgewicht ist. Außerdem ist noch die Existenz zweier Tripelpunkte wahrscheinlich: der Schnittpunkt der Umwandlungskurve der Eisarten I und II mit der Dampfspannungskurve des Eises II bezw. des Eises I und der Schnittpunkt der Schmelzkurven der Eisarten II und III, in dem die Umwandlungskurve der Eisarten II und III anfängt.

Von nicht stabilen Zuständen lassen sich in dem neu untersuchten Zustandsgebiet folgende für einige Zeit realisieren. Das Wasser läßt sich sowohl unterhalb der Schmelzkurve des Eises I als auch unterhalb der des Eises III unterkühlen. So trat bei — 21° und 3500 kg in 40 g Wasser im Laufe einer halben Stunde weder die Bildung des Eises II noch die des Eises III ein. Dagegen ist es nicht möglich, eine der Eisarten in einem Zustande, entsprechend einem der Punkte des Wasserfeldes, auch nur kurze Zeit zu erhalten. Bei Überschreitung der Schmelzkurve tritt immer sehr präzise die Schmelzung ein und vollzieht sich nach Maßgabe der Wärmezufuhr. Hiervon scheinen auf den ersten Blick die Punkte der über die Schmelzkurve hinaus verlängerten beiden Umwandlungskurven (*JD* und *HE*, Fig. 83) eine Ausnahme zu machen. Erwägt man aber, daß, wenn das System seinen Druck und seine Temperatur auf einer der Umwandlungskurven ändert und dann den Zustand eines der Tripelpunkte annimmt, ihm zur Schmelzung eines Teiles der Eisarten eine bedeutende Wärmemenge zuzuführen ist, bevor der Druck, je nach der Größe des gebotenen Volumens, zur einen oder anderen Schmelzkurve steigen oder fallen kann, so wird man diese scheinbare Überschreitung der Schmelzkurve als bedingt durch ein Zurückbleiben der Temperatur des Systems gegenüber der des Bades auffassen.

Auch das Eis I läßt sich auf kürzere Zeit in Zuständen, die den Eisfeldern II und III angehören, erhalten. Bei — 80° hält sich, wenn vorher im Zylinder keine der neuen Eisarten gebildet war, das Eis I einige Minuten bis zu 2600—2900 kg, die Bildung des Eises II tritt dann explosionsartig unter Druck-

abfall ein. Von — 60° bis — 22° verträgt das Eis I keine so starke Überdrückung, gewöhnlich nur 50 kg, und nur, wenn es sich nach der Abkühlung noch gar nicht gebildet hatte, konnte man seine Umwandlungskurve um 150 kg überschreiten. Die Eisarten II und III vertragen eine Überschreitung ihrer Umwandlungskurven ins Eis I von höchstens 300 kg.

Bei der graphischen Darstellung der Schmelz- und Umwandlungskurven des Eises sind dieselben, um sie besser miteinander vergleichen zu können, alle in einem Diagramm gezeichnet, obwohl es richtiger gewesen wäre, zwei Diagramme, eins für das Eis II, das Eis I und ihre Schmelze, das andere für das Eis III, das Eis I und ihre Schmelze zu geben, da das Eis II und das Eis III auf dem untersuchten Zustandsfelde nicht koexistent sind. Diese Darstellung hat zur Folge, daß es den Anschein gewinnt, als ob sich die Umwandlungskurven *HE* und *JD* zweier koexistenten Phasen schneiden. Dieser Umstand ist der Ausgangspunkt einer irrtümlichen Interpretation der Zustandsänderungen der drei Eisarten gewesen (B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, S. 200, 1891). Roozeboom nimmt an, daß jenem Schnittpunkt der beiden Umwandlungskurven ein Tripelpunkt entspricht und daß oberhalb der hypothetischen Umwandlungskurve *KL* des Eises III in das Eis II das Eis III stabil sei. Entsprechend dieser Auffassung müßte beim Erwärmen eines Systems aus Eis I und Eis II der Druck sich auf der Kurve *HKD* bewegen, in Wirklichkeit bewegt er sich aber auf der Kurve *HKE*. Ebenso müßte man nach Roozeboom von einem Punkte der Kurve *DK* beim Abkühlen auf die Kurve *KH* kommen, in Wirklichkeit kommt man aber auf die Fortsetzung der Kurve *DK*, nämlich *KJ*.

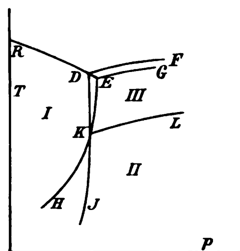


Fig. 87.

Will man diese Widersprüche durch Annahme von starken Unterkühlungen bezw. Überhitzungen nach beiden Seiten des Punktes *K* hin lösen, so muß man ganz beispiellos günstige Verhältnisse in diesem Fall zuliebe der hypothetischen Umwandlungskurve *KL* annehmen, denn, nachdem sich das Eis II bei — 80° unter dem Druck von 2500 kg gebildet hatte, wurden 80 ccm desselben 6 Stunden lang bei Zustandspunkten des Kurvenstückes *KE* gehalten, ohne daß ein Abfall des Druckes auf die Kurve

DK eingetreten wäre, und ebenso lange konnte das Eis III auf Zustandspunkten der Kurve KJ erhalten werden, ohne daß der Druck auf KH hin fiel.

Ferner ist das Zustandsfeld, welches die hypothetische Kurve KL durchschneiden sollte, sorgfältig nach weiteren Zustandsänderungen bis 3000 kg abgesucht worden, und es scheint sehr unwahrscheinlich, daß eine Umwandlungskurve, auf der jedenfalls die Umwandlungswärme sehr klein sein muß, und die auch deshalb nicht die Richtung der von Roozeboom angenommenen Kurve haben kann, übersehen worden ist.



Fig. 88.

Der Ursprung einer Umwandlungskurve der Eisarten II und III ist im Schnittpunkt der Schmelzkurven DF und EG zu suchen. Die Lage dieses Schnittpunktes ist aber unbekannt. Liegt dieser Schnittpunkt im ersten Quadranten der Schmelzkurve, so wird die Umwandlungswärme jedenfalls sehr klein sein und dementsprechend aller Wahrscheinlichkeit dT/dp recht erheblich. Dann ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß die wirkliche Umwandlungskurve von Eis II ins Eis III in den Punkt K eintreffen würde.

Von der Notwendigkeit der Annahme der Umwandlungskurve KL kann, wenn man im Auge behält, daß das Eis II immer nur in Abwesenheit des Eises III, und dieses in Abwesenheit jenes realisiert worden ist, nicht die Rede sein; die Annahme derselben beruht auf der Nichtbeachtung des Koexistenzprinzipes der Phasen. (S. 101.)

Die Volumenfläche der Eisarten I und III und des Wassers für Drucke von 1000—3000 kg und von 0° bis —80° gibt die Photographie (Fig. 88) eines räumlichen Modells. Man sieht, daß im Tripelpunkt D das Volumen des Eises I größer ist als das des Wassers und daß dieses größer ist als das des Eises III.

VI. Die Umwandlungswärmen und Volumenänderungen in den Tripelpunkten.

In einem Tripelpunkte kann man mit der Masseneinheit des Stoffs einen isothermen Kreisprozeß vollziehen, bei dem die Summe der Umwandlungswärmen plus der Summe der äußeren Arbeitsleistungen Null ist. Da die Summe der Volumenänderungen Null ist, so folgt dasselbe auch für die Summe der Umwandlungswärmen. Bezeichnen im speziellen Falle die Indizes 13, 30 und 01 die Umwandlungen von Eis I ins Eis III, von Eis III in Wasser und von Wasser ins Eis I, so gilt für die Volumenänderungen:

(1) $$\Delta v_{13} + \Delta v_{30} + \Delta v_{01} = 0$$

und für die Umwandlungswärmen, gemessen in mechanischem Maß:

(2) $$R_{13} + R_{30} + R_{01} = 0 .$$

Ferner gelten die Gleichungen:

(3) $$\frac{1}{T_3}\left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = \frac{\Delta v_{13}}{R_{13}},$$

(4) $$\frac{1}{T_3}\left(\frac{dT}{dp}\right)_{30} = \frac{\Delta v_{30}}{R_{30}}$$

und

(5) $$\frac{1}{T_3}\left(\frac{dT}{dp}\right)_{01} = \frac{\Delta v_{01}}{R_{01}} .$$

Sind die Richtungen der drei Gleichgewichtskurven im Tripelpunkt bei der Temperatur T_3 und einer der Δv- oder R-Werte bekannt, so können die übrigen Δv- und R-Werte berechnet werden.

Beim Tripelpunkt $T_3 = 251°$ sind die dT/dp-Werte für den Druck von 1 kg pro 1 qcm:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = -0{,}4, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{30} = 0{,}00424, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{01} = -0{,}0115$$

und

$$\Delta v_{13} = -0{,}193 \text{ ccm}.$$

Hieraus folgen die abgerundeten Werte der Umwandlungswärmen in Grammkalorien:

$$r_{13} = 3\,, \quad r_{30} = 70\,, \quad r_{01} = -73$$

und

$$\Delta v_{30} = 0{,}05 \text{ cm}\,, \quad \Delta v_{01} = 0{,}14 \text{ ccm.}$$

Der Wert Δv_{13}. hat den größten Einfluß auf die übrigen Werte. Schloß der Stempel bei der Umwandlung von Eis I ins Eis III nicht ganz dicht, so ist Δv_{13} zu groß ausgefallen.

Für den Tripelpunkt bei $T_2 = 250{,}6^0$ würden sich fast dieselben Werte ergeben.

Zu einem um 10 Proz. kleineren Wert für die Schmelzwärme des Eises I im Tripelpunkte T_3 gelangt man noch auf zwei anderen Wegen. Bedeuten c_p' und c_p'' die spezifischen Wärmen, v' und v'' die spezifischen Volumina zweier Phasen, so ist die Abhängigkeit der Umwandlungswärme auf der Umwandlungskurve von der Temperatur gegeben durch:

$$(6) \qquad \left(\frac{d\,r}{d\,T}\right) = c_p' - c_p'' + \frac{r}{T} + \frac{T}{E}\left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)\left(\frac{d_p\,v'}{d\,T} - \frac{d_p\,v''}{d\,T}\right).$$

In erster Annäherung ist der Unterschied der spezifischen Wärmen des Wassers und Eises 0,49, unabhängig von der Temperatur und dem Druck. $(dp\,/\,d\,T)$ in Kilogramm pro 1 qcm ist bei 0^0 -117, bei -10^0 -103 und bei -22^0 -83. Eine Schätzung der Ausdehnungskoeffizienten des Wassers bei -10^0 und 1160 kg gibt $+0{,}000\,15$ und bei -20^0 und 2040 kg $+0{,}000\,20$. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Eises beträgt 0,000 170.[1]) Man erhält für $(d\,r\,/\,d\,T)$ auf der Schmelzkurve bei 0^0 $-0{,}71$, bei 10^0 $-0{,}76$ und bei -22^0 $-0{,}76$. Die Schmelzwärme des Eises I beim Tripelpunkt -22^0 ergibt sich zu 64 g-Kal. und die Volumenänderung zu $-0{,}131$ ccm.

Zu fast demselben $\Delta\,r$-Wert gelangt man noch auf anderem Wege. Nach K. R. Koch[2]) ist der Dehnungsmodul des Eises bei -5^0 $\varepsilon = 642$ kg/mm². Ist der Koeffizient Poissons für Eis 0,33, so ist $d_T v''\,/\,dp = 1\,/\,\varepsilon$ und für den Druck 1 kg ergibt sich $d_T v''\,/\,dp = -0{,}000\,016$. Für Wasser ist bei 0^0 zwischen 1 und 1000 kg $d_T v'\,/\,dp = -0{,}000\,044$ und zwischen

[1]) O. Pettersson, Vega Expeditionens Vetenskapliga Jakttagelser af A. E. Nordenskiold II, 1883.

[1]) K. R. Koch, Wied Ann. **25**, S. 438, 1885.

1 und 2000 kg — 0,000 039. Daraus folgt nach Anbringung der Temperaturkorrektion für $\varDelta v_{01}$ bei — 10° auf der Schmelzkurve —0,120 und bei —22° —0,129. Aus den Werten $\varDelta v_{01} = 0{,}13$ und $r_{01} = -64$ Kal. im Tripelpunkt T_3 folgen $r_{30} = 61$ Kal. und $\varDelta v_{30} = 0{,}044$ ccm, während auf anderem Wege $r_{30} = 70$ Kal. und $\varDelta v_{30} = 0{,}05$ ccm gefunden wurden.

Die Schmelzwärmen der beiden Eisarten I und III müssen im Tripelpunkt bis auf 5 Proz. einander gleich sein. Die Volumenänderung beim Schmelzen des Eises III beträgt ungefähr $^1/_3$ derjenigen des Eises I und hat das entgegengesetzte Vorzeichen dieser. Dasselbe gilt auch angenähert für die Eisarten I und II.

VII. Die Form der Umwandlungskurven.

Die Umwandlungskurven des Eises I ins Eis II und die des Eises I ins Eis III werden beide bei abnehmender Temperatur rückläufig. Es gibt also in beiden Fällen einen maximalen Umwandlungsdruck, der für die Umwandlung des Eises I ins Eis II bei — 34° und 2252 kg und für die des Eises I ins Eis III bei — 43° und 2255 kg liegt. Infolgedessen gibt es innerhalb gewisser Druckgrenzen bei gleichem Druck je zwei voneinander erheblich verschiedene Umwandlungstemperaturen. So sind die Eisarten I und III untereinander im Gleichgewicht unter dem Druck 2230 kg bei — 31° und bei — 70° und die Eisarten I und II unter demselben Druck bei —25° und —39°. Der Quotient (dT/dp) wechselt auf beiden Umwandlungskurven sein Zeichen und geht bei abnehmender Temperatur von negativen Werten durch $\mp \infty$ zu positiven.

In der folgenden Tabelle XIV findet man einige graphisch interpolierte Punkte beider Umwandlungskurven und die $\varDelta T/\varDelta p$-Werte für die betreffenden Temperaturintervalle nebst den unter der Voraussetzung, daß $\varDelta v_{13} = \varDelta v_{12} = -0{,}19$ ccm und unabhängig von der Temperatur ist, berechneten Umwandlungswärmen.

Die Umwandlungskurve des Eises III verläuft viel regelmäßiger als die des Eises II. Letztere hat zwei Wendepunkte: bei — 45° und — 60°. Ist die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck der Eisarten I und III 0,1, so würde dieser Wert die Abhängigkeit der Umwandlungswärme von der Temperatur annähernd wiedergeben. Auffallender-

Tabelle XIV.

Die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II.

t^0	p kg	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	r Kal.
−24	2230	−0,4	+ 3
−32	2252	∓ ∞	0
−36	2252	+0,14	− 8
−40	2223	+0,10	−10
−50	2125	+0,14	− 7
−60	2055	+0,18	− 5
−70	2000	+0,08	−11
−80	1880		

Die Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III.

t^0	p kg	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	r Kal.
−22	2200	−0,3	+4
−30	2225	−0,5	+2
−40	2255	∓ ∞	0
−46	2255	+0,8	−1
−50	2250	+0,7	−1,4
−60	2236	+0,6	−1,6
−70	2220		

weise ergibt sich ein relatives Minimum und Maximum der Umwandlungswärme der Eisarten I und II.

Während erfahrungsgemäß die Volumenänderungen bei jenen Umwandlungen auffallend große Werte besitzen, die sich im Temperaturintervall von -22^0 bis -80^0 nicht erheblich ändern, wird bei beiden Umwandlungen die Umwandlungswärme bei einer gewissen Temperatur Null. Hierauf weisen auch noch andere Beobachtungen, die man bei der Ausführung der Umwandlungen anzustellen Gelegenheit hat, hin. Je näher man den Punkten, in denen $r = 0$ wird, kommt, um so kürzere Zeit braucht man nach einer willkürlichen Druckänderung bis zur Wiederherstellung des Gleichgewichtsdruckes zu warten. In der Nähe dieser Punkte, in einem Temperaturintervall von 6—10^0 um dieselben, kann man mit erheblicher Geschwindigkeit das dem Eisgemenge gebotene Volumen verkleinern oder vergrößern, ohne eine Änderung des Druckes wahrnehmen zu können. Diese Unveränderlichkeit des Druckes ist nur dann möglich, wenn die Umwandlungswärme Null oder sehr klein ist.

Die vom Übergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand herübergenommene Annahme, daß die Volumenänderung und die Umwandlungswärme in demselben Zustandspunkte den Nullwert annehmen, ist hiermit durch die direkte Erfahrung in dieser ihrer Übertragung als nicht richtig erwiesen. Die Umwandlungskurven und die ihnen analogen Schmelzkurven enden nicht wie die Dampfspannungskurven in einem kritischen Punkt.

Schlußwort.

Ohne irgend welche Voraussetzung molekularkinetischen Charakters zu machen, kann man zeigen, daß die Zustandsfelder anisotroper Stoffe begrenzt sein müssen, oder daß die Gleichgewichtskurven, welche die Zustandsfelder von Kristallarten und von isotropen Zuständen des Stoffes trennen, in ihrer vollen Entwicklung in sich geschlossene Kurven sein müssen, wenn sie nicht durch andere Gleichgewichtskurven oder durch die Druck- und Temperaturachse in ihrer Entwicklung gestört werden.

Zu diesem Zwecke braucht man nur von dem Erfahrungssatze auszugehen, welcher besagt, daß beim Übergange aus einem anisotropen Zustande in einen anderen Zustand im allgemeinen eine diskontinuierliche Änderung aller, sowohl der skalaren als auch der vektoriellen Eigenschaften des Stoffes stattfindet. Von dieser Regel sind nur die Änderungen des Aggregatzustandes in Punkten einer neutralen Kurve, auf denen eine skalare Eigenschaft für zwei Aggregatzustände denselben Wert hat, ausgenommen.

Gilt dieser Satz, der durch zahlreiche Erfahrungen, die in diesem Buche mitgeteilt wurden, gestützt wird, so folgt, daß auf der Gleichgewichtskurve einer anisotropen Phase ein kritischer Punkt nicht existieren kann. Denn ein kritischer Punkt ist der Endpunkt einer Gleichgewichtskurve, existierte ein solcher und änderte man den Druck und die Temperatur so, daß man eine Zustandsänderung unter Umgehung des kritischen Punktes, wobei die Gleichgewichtskurve nicht durchschnitten würde, vollzöge, so könnte man Übergänge aus einer anisotropen Phase in eine andere Phase mit *kontinuierlichen* Eigenschaftsänderungen vollziehen. Existiert also auf den Gleichgewichtskurven einer anisotropen Phase kein kritischer Punkt, weil eine anisotrope Phase mit keiner anderen

Phase identisch werden kann, so muß das Zustandsfeld einer solchen Phase immer vollständig begrenzt sein.

Die Begrenzung des Zustandsfeldes einer anisotropen Phase kann 1. durch mehrere Gleichgewichtskurven, 2. durch eine oder mehrere Gleichgewichtskurven und die Koordinatenachsen (p und T) und schließlich 3. durch eine in sich geschlossene Gleichgewichtskurve zu stande kommen. Die bekannten Gleichgewichtskurven, welche durch andere Gleichgewichtskurven oder die Koordinatenachsen in ihrer vollen Entwicklung behindert werden, können als *Stücke* einer in sich geschlossenen Gleichgewichtskurve aufgefaßt werden.

Der Satz von der diskontinuierlichen Änderung der Eigenschaften anisotroper Stoffe bei der Änderung ihres Aggregatzustandes und der Satz, daß die Zustandsfelder anisotroper Stoffe begrenzt sind, bedingen einander. Es ist gleichgültig, welchen derselben man als Erfahrungssatz annimmt; gibt man den einen zu, so folgt der andere.

Beide Sätze folgen in anschaulichster Weise aus den molekularen Vorstellungen über den Aufbau anisotroper Stoffe, aus der Raumgittertheorie. Nach dieser können die Moleküle der anisotropen Stoffe nur zu einer begrenzten Anzahl verschiedener Anordnungen sich gruppieren. Ein kontinuierlicher Übergang aus einem Kristallsystem in ein anderes oder den isotropen Zustand kommt erfahrungsgemäß nicht vor und ist auch der Theorie nach nicht möglich. Infolgedessen muß bei einer Umwandlung eines Kristalls in einen anderen oder einen isotropen Stoff eine diskontinuierliche Änderung aller vektoriellen Eigenschaften stattfinden. Dasselbe gilt auch für die skalaren Eigenschaften bis auf die Zustandspunkte der neutralen Kurven.

Man ersieht, daß jene beiden Sätze sich nicht nur untereinander, sondern auch mit den kristallographischen Erfahrungen in bester Übereinstimmung befinden.

Verzeichnis der Stoffe.

ع٣٠



